ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

162. BAND, 3. HEFT

MIT 14 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben November 1932

Z. physikal. Chem. (A)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

E. Abel, Entgegnung an die Herren E. ANGELESCU und V. D. POPESCU. (Eingegangen am 6. 10. 32.)

N. A. Puschin und *P. G. Matavulj*, Brechungsindex flüssiger Gemische mit Benzol als Komponente. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 26. 9. 32.)

Eugen Wertyporoch und *T. Firla*, Die Leitfähigkeit von Aluminiumchlorid in nichtwässerigen Lösungen. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 22. 9. 32.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neu umbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1pt., bzw.
Herrn Prof. Dr. Simon, Breslau 16, Borsigstr. 28.

Über die Aktivitätskoeffizienten von Ionen.

Von

Karl Hass und Karl Jellinek.

(Eingegangen am 24. 7. 32.)

Es werden die Aktivitätskoeffizienten von Cl', Br', J', SO_4'' CrO_4'' und C_2O_4'' von verdünnten bis zu nahe gesättigten Lösungen der verschiedensten Elektrolyte bei 25° C elektromotorisch bestimmt. Es werden auch die Aktivitätskoeffizienten der mit obigen Anionen kombinierten Kationen in den meisten Fällen ermittelt.

Einleitung.

Für die EMK einer Konzentrationsdoppelkette:

$$H_2 \,|\, HCl\,(m_1) \,|\, AgCl, Ag, AgCl \,|\, HCl\,(m_2) \,|\, H_2$$

gilt hypothesenfrei die Formel[1]):

$$\frac{EF}{2RT} = \ln\left[\left(\frac{m_2}{m_1}\right)\gamma\right], \tag{1}$$

wo γ der mittlere Ionenaktivitätskoeffizient ist. Für die analoge Kette mit einem ternären Elektrolyten, wie z. B. $ZnCl_2$ gilt hypothesenfrei:

$$\frac{2EF}{3RT} = \ln\left[\left(\frac{m_2}{m_1}\right)\gamma\right]. \tag{2}$$

Für verdünnte Elektrolytlösungen kann man die Aktivitätskoeffizienten γ der einzelnen Ionen ermitteln, wenn man in verdünnten KCl-Lösungen $\gamma_K = \gamma_{Cl}$ setzt und annimmt, dass in verdünnten Lösungen γ der einzelnen Ionen nur eine Funktion der Ionenstärke μ sind. Die hypothesenfrei ermittelten mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten γ zeigen ja z. B. bei KCl und $ZnCl_2$ zu den einzelnen Ionenaktivitätskoeffizienten die Beziehungen:

$$\gamma_{KCl} = (\gamma_K \cdot \gamma_{Cl})^{1/2} \tag{3}$$

und

$$\gamma_{ZnCl_2} = (\gamma_{Zn}\,\gamma_{Cl}^2)^{1/3}. \tag{4}$$

G. N. Lewis und M. Randall[2]) stellten so eine empirische Tabelle für γ der einzelnen Ionen bis $\mu = 0{\cdot}1$ auf. Nach der Theorie von

---

[1]) Siehe K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 707. Ferdinand Enke, Stuttgart 1930. [2]) G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik, S. 329. Julius Springer, Wien 1927.

P. Debye und E. Hückel kann man γ des einzelnen Ions nach der Formel:

$$\log \gamma = -0{\cdot}505\, z^2 \sqrt{\mu} \qquad (5)$$

für verdünnte wässerige Lösungen bei 25° C berechnen (z = Wertigkeit des Ions).

Methode zur Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten von Einzelionen in konzentrierteren Elektrolytlösungen.

In konzentrierteren Elektrolytlösungen wird man die γ-Werte von einzelnen Ionen kaum anders ermitteln können, als wenn man die EMK von Ketten aus Halbelementen misst, an deren Flüssigkeitsgrenzfläche die sich berührenden verschiedenartigen Lösungen eine nicht ganz sicher zu ermittelnde EMK aufweisen.

Bei neutral reagierenden Stoffen kann man die EMK des Flüssigkeitskontakts durch Einschalten einer Brücke mit gesättigter KCl-Lösung, praktisch weitgehend unterdrücken[1]), man kann aber auch die genannte EMK nach der theoretisch begründeten Formel von P. Henderson[2]) angenähert berechnen. Die Unsicherheit beim Fortlassen einer rechnerischen Korrektur für die EMK des Flüssigkeitskontakts wird in den meisten Fällen höchstens wenige Millivolt betragen.

Wollen wir die γ-Werte von Cl' in einer konzentrierteren KCl-Lösung ermitteln, so messen wir die EMK einer Kette bei 25° C:

$$Ag \mid AgCl,\, KCl \mid KCl \text{ gesättigt} \mid {}^1/_{10} \text{ norm. } KCl,\, Hg_2Cl_2 \mid Hg.$$

Die EMK der Flüssigkeitsgrenzflächen vernachlässigen wir. Unter Berücksichtigung der Potentialdifferenz der Dezinormalkalomelelektrode gegen die Wasserstoffnullelektrode (mit $a_H = 1$) 0·335 Volt bei 25° C (Lewis, Randall)[3]), und des Silbernormalpotentials 0·799 Volt, bezogen auf dieselbe Nullelektrode (Lewis, Randall[4]) ergibt sich zunächst die Aktivität des $Ag^{\cdot}$ bei 25° C zu

$$0{\cdot}05915 \log a_{Ag} = E + 0{\cdot}335 - 0{\cdot}799. \qquad (6)$$

Hierbei ist E mit einem positiven Wert einzusetzen, wenn in dem ganzen Ag—Hg-Element der positive Strom im Draht von Ag

[1]) Siehe K. Jellinek, loc. cit., S. 794. Man hat auf Zylindersymmetrie der Eintauchstellen der Halbelemente in der Brücke zu achten, d. h. es muss die Grenzfläche zwischen der Brückenflüssigkeit und der eines Halbelements im Innern der Eintauchröhren des Halbelements liegen. [2]) P. Henderson, Z. physikal. Ch. **59**, 118. 1907. **63**, 325. 1908. [3]) Lewis und Randall, loc. cit., S. 374. K. Jellinek, loc. cit., S. 810. [4]) Lewis und Randall, loc. cit., S. 382.

zu *Hg* fliesst. Aus dem bekannten, auch für die konzentriertesten Lösungen streng konstanten Löslichkeitsprodukt L_a des *AgCl*, mit welchem die *KCl*-Lösung gesättigt ist, haben wir sofort die Aktivität des *Cl*, da gilt:

$$\frac{L_a}{a_{Ag}} = a_{Cl},$$

und somit aus $m_{Cl}\,\gamma_{Cl} = a_{Cl}$ bzw. der bekannten Molarität des *Cl* auch γ_{Cl}. Aus dem bekannten γ-Wert des Elektrolyten *KCl* haben wir dann nach $\gamma_{KCl} = (\gamma_K \gamma_{Cl})^{1/2}$ bzw. $\gamma_K = \frac{\gamma_{KCl}^2}{\gamma_{Cl}}$ auch den Aktivitätskoeffizienten γ_K. Ausser der Vernachlässigung der EMK des Flüssigkeitskontaktes geht also keine Hypothese in die Ermittelung des Ionenaktivitätskoeffizienten bis zu den konzentriertesten Lösungen ein.

Die Methode ist also zur Ermittelung von γ einzelner Anionen z. B. *Cl* anwendbar, wenn uns eine Elektrode zweiter Art zur Verfügung steht, deren Bodenkörpersalz z. B. *AgCl* sehr schwerlöslich ist und mit dem leichtlöslichen Elektrolyten z. B. *KCl*, das zu messende Anion gemeinsam hat. In diesem Falle verunreinigt der Bodenkörper die Elektrolytlösung praktisch gar nicht. Es darf dann bei Ermittlung von γ des Kations z. B. *K*, der zu messende γ-Wert für die reine *KCl*-Lösung der Rechnung zugrunde gelegt werden. Selbstverständlich darf zur Vermeidung von störenden Nebenreaktionen (Verunreinigung der Elektrode und der Lösung) das Kation des gelösten Elektrolyten, nicht zu edel sein, z. B. *Cu* oder *Hg*, weil es sonst merklich mit dem Metall der Elektrode z. B. *Ag* reagieren würde.

Da das Löslichkeitsprodukt L_a des Bodenkörpers von der Modifikation desselben abhängt, wird es zweckmässig sein, für das verwendete Präparat direkt L_a zu bestimmen. Zur Bestimmung von L_a des in der oben genannten *Ag*, *Hg*-Kette vorkommenden *AgCl* wurde folgendermassen verfahren. Es wurden für verschiedene Molaritäten von *KCl* in der genannten Kette die Werte a_{Ag} bestimmt und das Produkt $a_{Ag}\,m_{Cl}$ d. h. $\frac{L_a}{\gamma_{Cl}}$ gebildet. Wegen der Gleichheit von m_{Cl} und a_{Cl} in sehr stark verdünnten Lösungen, bzw. wegen $\gamma_{Cl} = 1$ in diesen Lösungen wird das genannte Produkt für sie gleich L_a, dem gesuchten Löslichkeitsprodukt des Bodenkörpers.

Die Extrapolation wird bei den verdünntesten Lösungen in der Weise kontrolliert, dass der für ein bestimmtes μ aus dem extrapolierten

Wert von L_a und dem γ-Wert von Cl' nach der Formel von DEBYE und HÜCKEL (5) berechnete Quotient $\frac{L_a}{\gamma_{Cl}}$ in die Kurve $\frac{L_a}{\gamma_{Cl}}, \sqrt{\mu}$ fallen muss.

Messmethode.

Die EMK der galvanischen Ketten ist nach der Kompensationsmethode gemessen worden. Im Hauptstromkreis befindet sich ein Akkumulator, ein Regulierwiderstand R, ein Milliamperemeter und ein Stöpselwiderstandskasten mit 1, 2, 3 und 4 Ohm. Die unbekannte EMK und ein Nullinstrument liegen im Nebenschluss zum Stöpselkasten.

Der Regulierwiderstand R muss so lange verschoben werden, bis das Nullinstrument keinen Strom mehr anzeigt.

Dann ist die Anzahl Milliampere, die das Milliamperemeter anzeigt, multipliziert mit der im Widerstandskasten abgestöpselten Anzahl Ohm, gleich der gesuchten EMK der Kette in Millivolt. Als Milliamperemeter diente ein niedrig-ohmiges Zeigerinstrument von Siemens & Halske nach D'ARSONVAL mit Spiegelskalenablesung. Es gestattete noch 10^{-4} Amp. abzulesen.

Als Widerstandskasten diente ein Stöpselkasten von Edelmann, München, der mit anderen Präzisionswiderständen in der WHEATSTONEschen Brücke verglichen und richtig befunden war. Weiter erwies sich die Richtigkeit, sowohl des Stöpselkastens als des Milliamperemeters, dadurch, dass bei Verwendung eines Westonelements im Nebenschluss die richtige EMK gefunden wurde.

Der Regulierwiderstand war ein Präzisionskurbelrheostat mit Schleifkontakt, wie er bei feinen Kompensationsapparaten Verwendung findet. Er ermöglichte eine ruhige, sprunglose Einstellung.

Als Nullinstrument diente ein D'ARSONVAL-Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske (Empfindlichkeit 10^{-9} Amp.), das objektiv abgelesen wurde.

Zu den Messungen wurden die üblichen Elektrodenhalbgefässe verwandt. Die Eintauchröhren der Gefässe waren mit einem Wattepfropfen verschlossen und ragten durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen. In der dritten Bohrung des Stopfens war ein kleines Steigrohr angebracht. Die gesättigte KCl-Lösung befand sich in einem zylindrischen Gefäss. Wurde nun der Gummistopfen mit den Elektrodeneintauchröhren auf das Gefäss mit der gesättigten KCl-Lösung gesetzt, so entstand darin ein Überdruck. Durch diesen Überdruck stieg die gesättigte KCl-Lösung ein Stück in die Eintauchröhren der

Elektrodengefässe, so dass sich die Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten in den Eintauchröhren befand (Zylindersymmetrie der Grenzfläche)[1].

Die ganze Kette wurde in einem Wasserthermostaten auf 25° C (± ½°) konstant gehalten.

Versuchsresultate.

Chloride.

Die Aktivitäten des Cl' wurden in einer Reihe von Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallchloriden von den verdünntesten bis zu den nahe gesättigten Lösungen bestimmt. Dazu wurde, wie erwähnt, die EMK folgender Ketten bei 25° C gemessen:

$$Ag \mid AgCl, \text{ Chloridlösung} \mid KCl \text{ gesättigt} \mid {}^1/_{10} \text{ norm. } KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg.$$

Die Dezinormalkalomelelektrode wurde folgendermassen hergestellt. In ein Elektrodengefäss schütteten wir eine etwa ½ cm hohe Schicht Quecksilber, welches mit 5%iger HNO_3 und Mercuronitrat gereinigt war, darüber kam eine Paste aus $Hg_2Cl_2 + Hg$, die vorher mit $^1/_{10}$ norm. KCl-Lösung geschüttelt worden war, und darüber die $^1/_{10}$ mol. KCl-Lösung, die vorher über Hg_2Cl_2 und Hg gestanden hatte.

Vor und nach jeder Messerie wurden die betreffenden $^1/_{10}$ norm. KCl, $Hg_2Cl_2 \mid Hg$-Elektroden gegen die $^1/_{10}$ norm. KCl, $AgCl$, Ag-Elektrode kontrolliert. Diese Kette ist verschiedentlich von Gerke und von Randall und Young[2]) gemessen worden; sie zeigte auch bei uns immer eine EMK von — 45·5 Millivolt.

Was die in den Tabellenköpfen gesetzten Vorzeichen anbetrifft, so fliesst der positive Strom von dem +-Pol durch den Draht zum —-Pol.

Als Silber wurde kristallines Silber verwandt, das durch Elektrolyse von schwach saurer $AgNO_3$-Lösung mit Silber als Anode bei hoher Stromdichte an einer Platinkathode abgeschieden worden war. Chlorsilber wurde mit KCl-Lösung aus $AgNO_3$-Lösung gefällt.

Silber und Chlorsilber wurde mit der betreffenden Chloridlösung geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Die Chloride waren Präparate von Schering-Kahlbaum, D.A.B. Bei den Lösungen, deren Molarität wegen hygroskopischen Verhaltens nicht durch Abwiegen des Salzes bestimmt werden konnte, wurde diese ermittelt, indem wir in einer abgewogenen Menge Lösung das Chlor mit $^1/_{10}$ norm. Silbernitrat und Kaliumchromat als Indicator titrierten. Von den Ketten stellten sich vor allem die konzentrierten Lösungen sehr schnell ein, die verdünnten meist erst nach einigen Stunden.

Das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers ergab sich bei allen Messserien zu $L_a = 1{\cdot}95 \cdot 10^{-10}$ Grammion/Liter. A. Thiel[3]) hat durch EMK-Messung den Wert $1{\cdot}99 \cdot 10^{-10}$ gefunden, was praktisch dasselbe ist.

---

[1]) Siehe K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 780.
[2]) R. H. Gerke, J. Am. chem. Soc. **44**, 1684. 1922. M. Randall und L. E. Young, J. Am. chem. Soc. **50**, 989. 1928. [3]) A. Thiel, Z. anorg. Ch. **24**, 57. 1900.

In den Tabellen 1 bis 10 sind folgende Daten eingetragen:

Die Molaritäten der Chloridlösungen (Mole auf 1000 g Wasser), die Ionenstärken und die Quadratwurzeln aus ihnen, die gemessenen EMK der Ketten in Millivolt, die daraus nach Gleichung (6) errechneten Aktivitäten des *Ag*, die Aktivitätskoeffizienten des *Cl*, die aus den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommenen Aktivitätskoeffizienten der Salze, deren Bestimmungsmethode durch Messung von EMK oder Gefrierpunktserniedrigung[1]) in den Tabellen angedeutet ist und die Aktivitätskoeffizienten der Kationen. Letztere errechnen sich bei den einwertigen Salzen nach der Formel (3):

$$\gamma_{Me} = \frac{(\gamma_{MeCl})^2}{\gamma_{Cl}}.$$

Bei den zweiwertigen $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$ und $CdCl_2$ nach der Formel (11):

$$\gamma_{Me} = \frac{(\gamma_{MeCl_2})^3}{\gamma_{Cl}^2}.$$

Tabelle 1. *KCl*. 25° C.

$Ag^{\cdot}$ | *AgCl*, *KCl* | *KCl* gesättigt | $^1/_{10}$ norm. *KCl*, Hg_2Cl_2 | Hg'.

Molarität und Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Cl}	γ_{KCl}[2]) EMK	γ_K
4	2	− 133	$8{\cdot}13 \cdot 10^{-11}$	0·60	0·581	0·56
1	1	− 98·5	$3{\cdot}11 \cdot 10^{-10}$	0·63	0·597	0·57
0·5	0·707	− 82·5	$5{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$	0·68	0·644	0·61
0·1	0·316	− 45	$2{\cdot}49 \cdot 10^{-9}$	0·78	0·764	0·75
0·05	0·224	− 28	$4{\cdot}81 \cdot 10^{-9}$	0·81	0·815	0·82
0·01	0·1	+ 11	$2{\cdot}20 \cdot 10^{-8}$	0·89	0·899	0·91
0·005	0·071	+ 28	$4{\cdot}27 \cdot 10^{-8}$	0·92	0·926	0·93

Tabelle 2. *NaCl*. 25° C.

$Ag^{\cdot}$ | *AgCl*, *NaCl* | *KCl* gesättigt | $^1/_{10}$ norm. *KCl*, Hg_2Cl_2 | Hg'.

Molarität und Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Cl}	γ_{NaCl}[2]) EMK	γ_{Na}
4	2	− 126·5	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-10}$	0·47	0·790	1·33
1	1	− 94	$3{\cdot}70 \cdot 10^{-10}$	0·53	0·666	0·84
0·5	0·707	− 78·5	$6{\cdot}76 \cdot 10^{-10}$	0·58	0·688	0·82
0·1	0·316	− 43·5	$2{\cdot}64 \cdot 10^{-9}$	0·74	0·789	0·84
0·05	0·224	− 27	$5{\cdot}00 \cdot 10^{-9}$	0·78	0·833	0·89
0·01	0·1	+ 11·5	$2{\cdot}24 \cdot 10^{-8}$	0·87	0·904	0·94
0·005	0·071	+ 28	$4{\cdot}27 \cdot 10^{-8}$	0·92	0·928	0·94

[1]) Die aus Gefrierpunkten ermittelten Werte, die eigentlich für Temperaturen unter 0° C gelten, sind ohne Korrektur bei 25° C verwendet. [2]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II,2, S. 1121, 1126.

Tabelle 3. $MgCl_2$. 25° C.

$Ag^{\cdot}$ | $AgCl$, $MgCl_2$ | KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Cl}	γ_{MgCl_2} [1] Gefr.	γ_{Mg}
4·217	12·651	3·56	— 147	$4·68 \cdot 10^{-11}$	0·49	—	—
2·175	6·525	2·56	— 118	$1·45 \cdot 10^{-10}$	0·39	—	—
0·968	2·904	1·70	— 102·5	$2·65 \cdot 10^{-10}$	0·38	—	—
0·386	1·158	1·08	— 80·5	$6·23 \cdot 10^{-10}$	0·41	0·59	1·22
0·202	0·606	0·78	— 67·5	$1·03 \cdot 10^{-9}$	0·47	0·54	0·71
0·0875	0·263	0·51	— 50	$2·04 \cdot 10^{-9}$	0·55	0·59	0·68
0·0399	0·120	0·35	— 33·5	$3·88 \cdot 10^{-9}$	0·63	0·645	0·68
0·0227	0·068	0·26	— 21	$6·34 \cdot 10^{-9}$	0·68	0·69	0·71

Tabelle 4. $CaCl_2$. 25° C.

$Ag^{\cdot}$ | $AgCl$, $CaCl_2$ | KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Cl}	γ_{CaCl_2} [1] EMK	γ_{Ca}
3·867	11·60	3·41	— 137	$6·92 \cdot 10^{-10}$	0·36	—	—
1·819	5·46	2·34	— 115	$1·63 \cdot 10^{-10}$	0·33	1·41	24·0
0·348	1·04	1·02	— 80	$6·37 \cdot 10^{-10}$	0·44	0·50	0·65
0·183	0·55	0·74	— 66·5	$1·07 \cdot 10^{-9}$	0·50	0·50	0·50
0·0341	0·102	0·32	— 31·5	$4·22 \cdot 10^{-9}$	0·68	0·62	0·52
0·0188	0·056	0·24	— 19	$6·86 \cdot 10^{-9}$	0·76	0·68	0·55
0·0032	0·01	0·10	+ 23	$3·52 \cdot 10^{-8}$	0·87	0·82	0·73

Tabelle 5. $SrCl_2$. 25° C.

$Ag^{\cdot}$ | $AgCl$, $SrCl_2$ | gesättigt KCl | $^1/_{10}$ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Cl}	γ_{SrCl_2} [2] EMK	γ_{Sr}
2·762	8·29	2·88	— 130	$9·12 \cdot 10^{-11}$	0·39	1·12	9·0
1·312	3·94	1·98	— 107·5	$2·18 \cdot 10^{-10}$	0·34	0·54	1·36
0·146	0·44	0·66	— 62	$1·28 \cdot 10^{-9}$	0·52	0·54	0·58
0·0946	0·284	0·53	— 52·5	$1·93 \cdot 10^{-9}$	0·57	0·58	0·60
0·026	0·078	0·28	— 26	$5·21 \cdot 10^{-9}$	0·72	0·70	0·66

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1125, 1115.

[2]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1128, 1114.

Tabelle 6. $BaCl_2$. 25° C.

$Ag^{\bullet}$ | $AgCl$, $BaCl_2$ | gesättigt KCl | $^1/_{10}$ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Cl}	γ_{BaCl_2}[1] EMK	γ_{Ba}
1	3	1·73	−104	$2·51 \cdot 10^{-10}$	0·39	0·364	0·33
0·5	1·5	1·22	− 89	$4·49 \cdot 10^{-10}$	0·435	0·396	0·33
0·1	0·3	0·55	− 54	$1·75 \cdot 10^{-9}$	0·56	0·499	0·40
0·05	0·15	0·39	− 38·5	$3·21 \cdot 10^{-9}$	0·61	0·577	0·52
0·01	0·03	0·17	− 2	$1·33 \cdot 10^{-8}$	0·73	0·725	0·71
0·005	0·015	0·12	+ 14	$2·47 \cdot 10^{-8}$	0·79	0·818	0·88

Tabelle 7. $NiCl_2$. 25° C.

$Ag^{\bullet}$ | $AgCl$, $NiCl_2$ | KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Cl}	γ_{NiCl_2}[2] Gefr.	γ_{Ni}
3·021	9·063	3·07	−132	$8·38 \cdot 10^{-11}$	0·39	—	—
1·503	4·509	2·14	−114	$1·70 \cdot 10^{-10}$	0·38	—	—
0·726	2·178	1·48	− 97	$3·28 \cdot 10^{-10}$	0·41	0·56	1·04
0·2945	0·884	0·94	− 76	$7·45 \cdot 10^{-10}$	0·45	0·52	0·69
0·1541	0·462	0·68	− 63	$1·24 \cdot 10^{-9}$	0·51	0·54	0·61
0·0819	0·246	0·495	− 50	$2·04 \cdot 10^{-9}$	0·58	0·58	0·58
0·0323	0·097	0·31	− 30	$4·46 \cdot 10^{-9}$	0·68	0·66	0·63

Tabelle 8. $CoCl_2$. 25° C.

$Ag^{\bullet}$ | $AgCl$, $CoCl_2$, KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Cl}	γ_{CoCl_2}[2] Gefr.	γ_{Co}
3·119	9·357	3·30	−131·5	$8·57 \cdot 10^{-11}$	0·37	—	—
1·480	4·440	2·12	−114	$1·70 \cdot 10^{-10}$	0·39	—	—
0·802	2·406	1·55	− 99	$3·04 \cdot 10^{-10}$	0·40	0·57	1·16
0·308	0·924	0·96	− 76·5	$7·30 \cdot 10^{-10}$	0·43	0·52	0·76
0·1535	0·461	0·68	− 62	$1·28 \cdot 10^{-9}$	0·50	0·54	0·63
0·083	0·249	0·50	− 50	$2·04 \cdot 10^{-9}$	0·58	0·58	0·58
0·0315	0·095	0·31	− 31	$4·46 \cdot 10^{-9}$	0·69	0·66	0·61

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1128, 1114.

[2]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1127, 1117.

Tabelle 9. $MnCl_2$. 25° C.

$Ag^{\cdot}$ | $AgCl$, $MnCl_2$ | KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Cl}	γ_{MnCl_2} [1] Gefr.	γ_{Mn}
3·416	10·248	3·20	−128	$9·84 \cdot 10^{-11}$	0·29	—	—
1·654	4·962	2·22	−109	$2·06 \cdot 10^{-10}$	0·29	—	—
0·8056	2·417	1·55	− 92	$3·99 \cdot 10^{-10}$	0·30	0·54	1·75
0·3232	0·970	0·98	− 74·5	$7·89 \cdot 10^{-10}$	0·38	0·49	0·81
0·1557	0·467	0·68	− 62·5	$1·26 \cdot 10^{-9}$	0·50	0·51	0·53
0·0867	0·260	0·51	− 51	$1·97 \cdot 10^{-9}$	0·57	0·55	0·51
0·0329	0·099	0·31	− 31	$4·29 \cdot 10^{-9}$	0·69	0·63	0·53

Tabelle 10. $CdCl_2$. 25° C.

$Ag^{\cdot}$ | $AgCl$, $CdCl_2$ | KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Cl}	γ_{CdCl_2} [1] EMK	γ_{Cd}
3·707	11·121	3·33	−54	$1·75 \cdot 10^{-9}$	0·015	—	—
1·667	5·001	2·24	−62	$1·28 \cdot 10^{-9}$	0·046	0·048	0·052
0·898	2·694	1·64	−63	$1·24 \cdot 10^{-9}$	0·088	0·07	0·044
0·362	1·086	1·04	−56	$1·62 \cdot 10^{-9}$	0·17	0·112	0·049
0·1724	0·517	0·72	−48	$2·21 \cdot 10^{-9}$	0·26	0·17	0·073
0·0941	0·282	0·53	−39·5	$3·08 \cdot 10^{-9}$	0·34	0·22	0·092
0·0378	0·113	0·34	−26·5	$5·13 \cdot 10^{-9}$	0·50	0·33	0·143

Anschliessend wurde eine Mischung zweier Chloride und zwar $BaCl_2 + KCl$ untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 verzeichnet.

Tabelle 11. $KCl + BaCl_2$. 25° C.

$Ag^{\cdot}$ | $AgCl$, $KCl + BaCl_2$ | gesättigt KCl | $^1/_{10}$ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg'.

Molarität KCl	Molarität $BaCl_2$	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Cl}
0·5	0·5	2	1·41	−105	$2·41 \cdot 10^{-10}$	0·54
0·1	0·1	0·4	0·63	− 69	$9·90 \cdot 10^{-10}$	0·66

Bromide.

Die Aktivitätskoeffizienten des Br' wurden durch Messung der Ketten Ag | $AgBr$, Bromidlösung | KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg ermittelt.

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1125, 1116.

Silberbromid wurde durch Fällen einer Silbernitratlösung mit KBr hergestellt. Zu den Bromsalzlösungen wurden wieder Präparate von Schering & Kahlbaum, D.A.B., verwandt. In den Fällen, in denen sich die Molarität nicht durch Abwiegen des Salzes bestimmen liess, wurde wieder eine abgewogene Menge Lösung mit $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$-Lösung und K_2CrO_4 als Indicator titriert. Die Ketten stellten sich im allgemeinen etwas schneller ein als die der Chloride.

Von den Bromiden wurden die Lösungen von KBr, $NaBr$, $MgBr_2$, $CaBr_2$ und $CdBr_2$ untersucht.

Das Löslichkeitsprodukt des Bromsilbers ergab bei allen Messerien $L_a = 6{\cdot}3 \cdot 10^{-13}$ Grammion/Liter, das wieder mit dem von Thiel[1]) gefundenen Wert $6{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$ nahezu übereinstimmt.

In den Tabellen 12 bis 16 sind die Ergebnisse in derselben Anordnung wie bei den Chloriden angegeben.

Tabelle 12. KBr. 25° C.

$Ag^{\cdot} \mid AgCl,\ KBr \mid$ gesättigt $KCl \mid {}^1/_{10}$ norm. $KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg'$.

Molarität und Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Br}	γ_{KBr} [2]) EMK	γ_K
4	2	— 279	$2{\cdot}75 \cdot 10^{-13}$	0·57	—	—
2	1·41	— 261·5	$5{\cdot}42 \cdot 10^{-13}$	0·58	0·606	0·63
1	1	— 244	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-12}$	0·59	0·630	0·67
0·5	0·71	— 228	$2{\cdot}00 \cdot 10^{-12}$	0·63	0·672	0·72
0·1	0·32	— 190	$8{\cdot}77 \cdot 10^{-12}$	0·72	0·780	0·84
0·05	0·22	— 174	$1{\cdot}64 \cdot 10^{-11}$	0·77	0·82	0·87
0·01	0·1	— 136·5	$7{\cdot}05 \cdot 10^{-11}$	0·895	0·91	0·92

Tabelle 13. $NaBr$. 25° C.

$Ag^{\cdot} \mid AgBr,\ NaBr \mid KCl$ gesättigt $\mid {}^1/_{10}$ norm. $KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg'$.

Molarität und Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Br}	γ_{NaBr} [3]) EMK	γ_{Na}
4	2	— 275	$3{\cdot}21 \cdot 10^{-13}$	0·49	0·956	1·86
2	1·41	— 258	$6{\cdot}22 \cdot 10^{-13}$	0·51	0·750	1·10
1	1	— 242	$1{\cdot}19 \cdot 10^{-12}$	0·54	0·704	0·92
0·5	0·71	— 226·5	$2{\cdot}12 \cdot 10^{-12}$	0·59	0·713	0·86
0·1	0·32	— 190	$8{\cdot}77 \cdot 10^{-12}$	0·72	0·798	0·89
0·05	0·22	— 174	$1{\cdot}64 \cdot 10^{-11}$	0·77	0·844	0·92
0·01	0·1	— 136·5	$7{\cdot}05 \cdot 10^{-11}$	0·895	0·91	0·92

[1]) A. Thiel, Z. anorg. Ch. **24**, 57. 1900. [2]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1120. [3]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1125, 1124.

Tabelle 14. $MgBr_2$. 25° C.

$Ag^{\cdot}$ | $AgBr$, $MgBr_2$ | KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Br}	γ_{MgBr_2}[1] Gefr.	γ_{Mg}
2·368	7·104	2·67	— 281	$2·54 \cdot 10^{-13}$	0·525	—	—
1·153	3·459	1·86	— 266	$5·83 \cdot 10^{-13}$	0·51	—	—
0·572	1·716	1·31	— 243	$1·11 \cdot 10^{-12}$	0·49	0·67	1·25
0·245	0·735	0·86	— 224	$2·33 \cdot 10^{-12}$	0·55	0·60	0·72
0·114	0·342	0·58	— 208	$4·36 \cdot 10^{-12}$	0·64	0·61	0·56
0·061	0·183	0·43	— 194	$7·50 \cdot 10^{-12}$	0·69	0·655	0·59
0·027	0·081	0·28	— 176	$1·51 \cdot 10^{-11}$	0·77	0·72	0·63
0·0128	0·038	0·20	— 159	$2·93 \cdot 10^{-11}$	0·84	0·78	0·67

Tabelle 15. $CaBr_2$. 25° C.

$Ag^{\cdot}$ | $AgBr$, $CaBr_2$ | KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Br}
2·282	6·846	2·62	— 279	$2·64 \cdot 10^{-13}$	0·52
0·882	2·646	1·63	— 252	$7·85 \cdot 10^{-13}$	0·46
0·441	1·323	1·15	— 235	$1·52 \cdot 10^{-12}$	0·47
0·087	0·261	0·51	— 200	$5·94 \cdot 10^{-12}$	0·61
0·043	0·130	0·36	— 185	$1·07 \cdot 10^{-11}$	0·68
0·0087	0·026	0·16	— 148·5	$4·42 \cdot 10^{-11}$	0·82

Tabelle 16. $CdBr_2$. 25° C.

$Ag^{\cdot}$ | $AgBr$, $CdBr_2$ | KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_{Br}	γ_{CdBr_2}[2] EMK	γ_{Cd}
1·0	3	1·73	— 201	$5·72 \cdot 10^{-12}$	0·055	0·06	0·07
0·5	1·5	1·23	— 199	$6·18 \cdot 10^{-12}$	0·102	0·08	0·05
0·1	0·3	0·55	— 185	$1·07 \cdot 10^{-11}$	0·29	0·17	0·06
0·05	0·15	0·39	— 175	$1·58 \cdot 10^{-11}$	0·40	0·23	0·08
0·01	0·03	0·17	— 146	$4·86 \cdot 10^{-11}$	0·65	0·45	0·22
0·005	0·015	0·12	— 131	$8·72 \cdot 10^{-11}$	0·72	0·55	0·32

Jodide.

Durch Messung der Ketten:

Ag | AgJ, Jodidlösung | KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg wurden die Lösungen von KJ, NaJ, CaJ_2 und CdJ_2 bei verschiedenen

---

[1] Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1125, 1124.

[2] Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1116.

Konzentrationen untersucht und die Aktivitätskoeffizienten des J' und die der zugehörigen Kationen errechnet.

Jodsilber wurde durch Fällen von Silbernitratlösung und Jodkalium hergestellt und die zu untersuchenden Salze waren wieder Schering-Kahlbaum-Präparate. Die Molarität der Lösungen wurde auf dieselbe Weise wie bei den Chloriden und Bromiden bestimmt. Das Löslichkeitsprodukt des Jodsilbers ergab bei allen Messungen übereinstimmend $L_a = 0{\cdot}97 \cdot 10^{-16}$ Grammion/Liter. Goodwin[1]) fand den Wert $L_a = 0{\cdot}94 \cdot 10^{-16}$ und Thiel[2]) $L_a = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-16}$, die nahezu mit unseren Werten übereinstimmen.

Die Ergebnisse der Messungen und Rechnungen sind in den Tabellen 17 bis 20 in derselben Reihenfolge, wie bei den Chloriden und Bromiden, verzeichnet.

Tabelle 17. KJ. 25° C.

$Ag^{\cdot} \mid AgJ, KJ \mid KCl$ gesättigt $\mid$ $^1/_{10}$ norm. $KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg'$.

Molarität und Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_J	γ_{KJ}[3]) EMK	γ_K
4	2	— 499	$5{\cdot}24 \cdot 10^{-17}$	0·46	—	—
2	1·41	— 486	$8{\cdot}70 \cdot 10^{-17}$	0·56	0·646	0·75
1	1	— 470	$1{\cdot}62 \cdot 10^{-16}$	0·60	0·649	0·70
0·5	0·71	— 454·5	$2{\cdot}96 \cdot 10^{-16}$	0·66	0·678	0·70
0·1	0·32	— 416·5	$1{\cdot}30 \cdot 10^{-15}$	0·75	0·775	0·80
0·05	0·22	— 400	$2{\cdot}47 \cdot 10^{-15}$	0·78	0·820	0·86
0·01	0·1	— 361·5	$1{\cdot}11 \cdot 10^{-14}$	0·88	0·90	0·91

Tabelle 18. NaJ. 25° C.

$Ag^{\cdot} \mid AgJ, NaJ \mid KCl$ gesättigt $\mid$ $^1/_{10}$ norm. $KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg'$.

Molarität und Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_J	γ_{NaJ}[3]) EMK	γ_{Na}
4	2	— 504·5	$4{\cdot}23 \cdot 10^{-17}$	0·57	—	—
2	1·41	— 489	$7{\cdot}74 \cdot 10^{-17}$	0·63	—	—
1	1	— 472	$1{\cdot}50 \cdot 10^{-16}$	0·65	0·734	0·83
0·5	0·71	— 455·5	$2{\cdot}85 \cdot 10^{-16}$	0·68	0·721	0·76
0·1	0·32	— 417	$1{\cdot}28 \cdot 10^{-15}$	0·76	0·788	0·82
0·05	0·22	— 400	$2{\cdot}47 \cdot 10^{-15}$	0·78	—	—
0·01	0·1	— 361·5	$1{\cdot}11 \cdot 10^{-14}$	0·88	—	—

[1]) Goodwin, Z. physikal. Ch. **13**, 645. 1894. [2]) Thiel, Z. anorg. Ch. **24**, 57. 1900. [3]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1121, 1126.

Tabelle 19. CaJ_2. 25° C.

$Ag^{\cdot} \mid AgJ,\ CaJ_2 \mid KCl$ gesättigt $\mid {}^1/_{10}$ norm. $KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg'$.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_J	γ_{CaJ_2} [1] Gefr.	γ_{Ca}
1·934	5·802	2·41	— 504	$4{\cdot}31 \cdot 10^{-17}$	0·58	—	—
0·871	2·613	1·63	— 482	$1{\cdot}02 \cdot 10^{-16}$	0·55	—	—
0·351	1·053	1·03	— 459·5	$2{\cdot}44 \cdot 10^{-16}$	0·57	—	—
0·194	0·482	0·76	— 445	$4{\cdot}29 \cdot 10^{-16}$	0·58	0·50	0·37
0·106	0·318	0·56	— 431	$7{\cdot}40 \cdot 10^{-16}$	0·62	0·538	0·41
0·0212	0·064	0·25	— 394	$3{\cdot}12 \cdot 10^{-15}$	0·73	0·655	0·53
0·0106	0·032	0·18	— 378	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-15}$	0·78	0·712	0·59

Tabelle 20. CdJ_2. 25° C.

$Ag^{\cdot} \mid AgJ,\ CdJ_2 \mid KCl$ gesättigt $\mid {}^1/_{10}$ norm. $KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg'$.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_J	γ_{CdJ_2} [1] EMK	γ_{Cd}
1	3	1·73	— 382·5	$4{\cdot}88 \cdot 10^{-15}$	0·01	0·022	0·1
0·5	1·5	1·22	— 382	$4{\cdot}98 \cdot 10^{-15}$	0·02	0·033	0·09
0·1	0·3	0·55	— 384·5	$4{\cdot}55 \cdot 10^{-15}$	0·11	0·091	0·06
0·05	0·15	0·39	— 378·5	$5{\cdot}71 \cdot 10^{-15}$	0·17	0·14	0·095
0·01	0·03	0·17	— 361·5	$1{\cdot}11 \cdot 10^{-14}$	0·44	0·39	0·31
0·005	0·015	0·12	— 349	$1{\cdot}80 \cdot 10^{-14}$	0·54	0·52	0·48

Es wurden noch anschliessend zwei Messungen von Mischungen, und zwar $NaJ + CaJ_2$, ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 verzeichnet.

Tabelle 21. $CaJ_2 + NaJ$.

Molarität CaJ_2	Molarität NaJ	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	γ_J
0·097	0·25	0·541	0·74	— 451	$3{\cdot}39 \cdot 10^{-16}$	0·645
0·053	0·025	0·184	0·43	— 421·5	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-15}$	0·70

Sulfate.

In folgenden Sulfaten ist die Aktivität des SO_4'' und die der zugehörigen Kationen ermittelt worden: K_2SO_4, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $NiSO_4$, $MeSO_4$, $ZnSO_4$ und $CdSO_4$.

Es wurden hierfür folgende Ketten gemessen:

$Hg \mid Hg_2SO_4$, Sulfatlösung $\mid KCl$ gesättigt $\mid {}^1/_{10}$ norm. $KCl,\ AgCl \mid Ag$.

[1] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1115, 1116.

Die Sulfatlösungen, die aus Präparaten von Schering-Kahlbaum hergestellt wurden, sind längere Zeit mit reinem Hg und ebenfalls von Kahlbaum stammenden Hg_2SO_4 geschüttelt worden. Dadurch stellten sie sich sehr schnell ein. Die Molarität der Sulfatlösung wurde durch Einwaage der entwässerten Sulfate bestimmt.

Aus der gemessenen EMK musste nun zunächst die Aktivität a_{Hg_2} des Hg_2 berechnet werden. Dazu muss das Potential der $^1/_{10}$ norm. Chlorsilberelektrode gegen die Wasserstoffnullelektrode und das Mercuronormalpotential bekannt sein. Das Normalpotential der Ag, $AgCl$-Elektrode ist nach den Messungen GERKES[1]) um 0·22450 edler als das der Wasserstoffnullelektrode, also das der Ag, $AgCl$-Elektrode in $^1/_{10}$ norm. KCl mit $\gamma_{Cl} = 0{\cdot}78$ (Tabelle 1) gleich $0{\cdot}2245 + 0{\cdot}05915 \log 0{\cdot}078 = 0{\cdot}2245 + 0{\cdot}0655 = 0{\cdot}290$ Volt.

Die Messungen des Normalmercuropotentials gehen auseinander. LINHART[2]) fand es um 0·799 Volt edler als die Wasserstoffnullelektrode und A. E. BRODSKY[3]) um 0·809 Volt.

Wir haben uns für den ersteren Wert entschieden und die Aktivität a_{Hg_2} nach der Formel

$$\log a_{Hg_2} = \frac{E + 0{\cdot}290 - 0{\cdot}799}{0{\cdot}02957}$$

errechnet.

Sollte sich der Wert von A. E. BRODSKY als der richtigere erweisen, würden sich alle Werte von $\log a_{Hg_2}$ um 0·01 verkleinern.

Das Löslichkeitsprodukt des Hg_2SO_4 ergab sich bei allen Messserien zu

$$L_a = a_{Hg_2} \cdot a_{SO_4} = 4{\cdot}8 \cdot 10^{-7} \text{ Grammion/Liter},$$

nahezu übereinstimmend mit dem von BRODSKY[4]) angegebenen Wert $4{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$.

Die Versuchsergebnisse mit den daraus errechneten Werten sind in den Tabellen 22 bis 28 verzeichnet. Hierbei sind bei den einwertigen Metallen die γ der Kationen nach der Formel $\gamma_{Me} = \sqrt{\frac{(\gamma_{Me_2SO_4})^3}{\gamma_{SO_4}}}$ und bei den zweiwertigen Metallen nach der Formel $\gamma_{Me} = \frac{(\gamma_{MeSO_4})^2}{\gamma_{SO_4}}$ berechnet.

---

[1]) R. H. GERKE, J. Am. chem. Soc. **44**, 1084. 1922. Siehe auch K. JELLINEK, loc. cit., Bd. III, S. 811. [2]) LINHART, J. Am. chem. Soc. **38**, 2356. 1916. [3]) A. E. BRODSKY, Z. Elektrochem. **35**, 833. 1929. **36**, 268. 1930 berechnet BRODSKY aus Messungen C. DRUCKERS das Mercuronormalpotential zu 0·799 Volt. [4]) A. E. BRODSKY, Z. Elektrochem. **35**, 833. 1929.

Tabelle 22. K_2SO_4. 25° C.

$Hg^{\cdot}$ | Hg_2SO_4, K_2SO_4 | KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, $AgCl$ | Ag'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Hg_2}	γ_{SO_4}	$\gamma_{K_2SO_4}$[1] EMK	γ_K
0·5	1·5	1·23	+ 363·5	$1·15 \cdot 10^{-5}$	0·083	0·262	0·47
0·1	0·3	0·55	+ 372	$2·32 \cdot 10^{-5}$	0·21	0·441	0·64
0·05	0·15	0·39	+ 377·5	$3·58 \cdot 10^{-5}$	0·27	0·529	0·74
0·01	0·03	0·17	+ 392	$1·10 \cdot 10^{-4}$	0·44	0·715	0·91
0·005	0·015	0·12	+ 398	$1·76 \cdot 10^{-4}$	0·55	0·781	0·93

Tabelle 23. Na_2SO_4. 25° C.

$Hg^{\cdot}$ | Hg_2SO_4, Na_2SO_4 | KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, $HgCl$ | Ag'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Hg_2}	γ_{SO_4}	$\gamma_{K_2SO_4}$[1] EMK	γ_{Na}
0·6	1·8	1·34	+ 367·5	$1·64 \cdot 10^{-5}$	0·05	0·30	0·74
0·3	0·9	0·95	+ 369	$1·84 \cdot 10^{-5}$	0·09	0·36	0·72
0·1	0·3	0·55	+ 373·5	$2·62 \cdot 10^{-5}$	0·18	0·449	0·71
0·05	0·15	0·39	+ 378	$3·71 \cdot 10^{-5}$	0·26	0·537	0·77
0·01	0·03	0·17	+ 392	$1·10 \cdot 10^{-4}$	0·436	0·719	0·91
0·005	0·015	0·12	+ 398	$1·76 \cdot 10^{-4}$	0·55	0·783	0·93

Tabelle 24. $MgSO_4$. 25° C.

$Hg^{\cdot}$ | Hg_2SO_4, $MgSO_4$ | KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, $AgCl$ | Ag'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Hg_2}	γ_{SO_4}	γ_{MgSO_4}[2] Gefr.	γ_{Mg}
1	4	2	+ 360	$0·91 \cdot 10^{-5}$	0·05	0·067	0·09
0·5	2	1·41	+ 366	$1·46 \cdot 10^{-5}$	0·07	0·091	0·12
0·1	0·4	0·63	+ 375	$2·94 \cdot 10^{-5}$	0·16	0·195	0·24
0·05	0·2	0·45	+ 380	$4·34 \cdot 10^{-5}$	0·22	0·262	0·31
0·01	0·04	0·2	+ 393	$1·20 \cdot 10^{-4}$	0·40	0·47	0·55
0·005	0·02	0·14	+ 399	$1·91 \cdot 10^{-4}$	0·50	0·57	0·65

Tabelle 25. $NiSO_4$. 25° C.

$Hg^{\cdot}$ | Hg_2SO_4, $NiSO_4$ | KCl gesättigt | $^1/_{10}$ norm. KCl, $AgCl$ | Ag'.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Hg_2}	γ_{SO_4}	γ_{NiSO_4}[2] Gefr.	γ_{Ni}
0·8	3·2	1·79	+ 376	$3·17 \cdot 10^{-5}$	0·02	0·06	0·18
0·4	1·6	1·26	+ 376	$3·17 \cdot 10^{-5}$	0·04	0·09	0·20
0·1	0·4	0·63	+ 379·5	$4·17 \cdot 10^{-5}$	0·12	0·18	0·28
0·05	0·2	0·45	+ 383	$5·47 \cdot 10^{-5}$	0·18	0·246	0·34
0·01	0·04	0·2	+ 392·5	$1·15 \cdot 10^{-4}$	0·42	0·455	0·49
0·005	0·02	0·14	+ 398·5	$1·83 \cdot 10^{-4}$	0·52	0·561	0·60

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1122, 1127.

[2]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1124, 1128.

Tabelle 26. $MnSO_4$. 25° C.

$Hg^{\cdot} \mid Hg_2SO_4,\ MnSO_4 \mid KCl$ gesättigt $\mid {}^1/_{10}$ norm. $KCl,\ AgCl \mid Ag'$.

Molarität	Ionen-stärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Hg_2}	γ_{SO_4}	γ_{MnSO_4}[1] Gefr.	γ_{Mn}
1·5	6	2·45	+ 376·5	$3·30 \cdot 10^{-5}$	0·01	0·07	0·49
1·0	4	2	+ 375	$2·94 \cdot 10^{-5}$	0·016	0·08	0·40
0·5	2	1·41	+ 374·5	$2·83 \cdot 10^{-5}$	0·034	0·11	0·36
0·1	0·4	0·63	+ 378	$3·71 \cdot 10^{-5}$	0·13	0·247	0·47
0·05	0·2	0·45	+ 381	$4·69 \cdot 10^{-5}$	0·205	0·330	0·54
0·01	0·04	0·2	+ 392	$1·10 \cdot 10^{-4}$	0·44	0·536	0·65
0·005	0·02	0·14	+ 398·5	$1·83 \cdot 10^{-4}$	0·52	0·621	0·74

Tabelle 27. $ZnSO_4$. 25° C.

$Hg^{\cdot} \mid Hg_2SO_4,\ ZnSO_4 \mid KCl$ gesättigt $\mid {}^1/_{10}$ norm. $KCl,\ AgCl \mid Ag'$.

Molarität	Ionen-stärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Hg_2}	γ_{SO_4}	γ_{ZnSO_4}[1] EMK	γ_{Zn}
1·0	4	2	+ 377	$3·43 \cdot 10^{-5}$	0·014	0·048	0·16
0·5	2	1·41	+ 376	$3·17 \cdot 10^{-5}$	0·03	0·07	0·16
0·1	0·4	0·63	+ 379	$4·02 \cdot 10^{-5}$	0·12	0·16	0·21
0·05	0·2	0·45	+ 382·5	$5·26 \cdot 10^{-5}$	0·18	0·22	0·27
0·01	0·04	0·20	+ 392·5	$1·15 \cdot 10^{-4}$	0·42	0·421	0·42
0·005	0·02	0·14	+ 398·5	$1·83 \cdot 10^{-4}$	0·52	0·519	0·52

Tabelle 28. $CdSO_4$. 25° C.

$Hg^{\cdot} \mid Hg_2SO_4,\ CdSO_4 \mid KCl$ gesättigt $\mid {}^1/_{10}$ norm. $KCl,\ AgCl \mid Ag'$.

Molarität	Ionen-stärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Hg_2}	γ_{SO_4}	γ_{CdSO_4}[2] EMK	γ_{Cd}
1·5	6	2·45	+ 381	$4·69 \cdot 10^{-5}$	0·007	0·04	0·23
1·0	4	2	+ 382	$5·07 \cdot 10^{-5}$	0·009	0·05	0·28
0·5	2	1·41	+ 384	$5·92 \cdot 10^{-5}$	0·016	0·07	0·31
0·1	0·4	0·63	+ 383·5	$5·70 \cdot 10^{-5}$	0·084	0·166	0·33
0·05	0·2	0·45	+ 387	$7·46 \cdot 10^{-5}$	0·16	0·227	0·32
0·01	0·04	0·2	+ 393	$1·20 \cdot 10^{-4}$	0·4	0·43	0·46
0·005	0·02	0·14	+ 399	$1·92 \cdot 10^{-4}$	0·5	0·54	0·58

Chromate.

Es wurden folgende Ketten bei 25° C gemessen:

$Ag \mid Ag_2CrO_4,\ K_2CrO_4 \mid KCl$ gesättigt $\mid {}^1/_{10}$ norm. $KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg$.

Das Ag_2CrO_4 wurde als dunkelbraunes, grob amorphes Pulver durch Eintropfenlassen von verdünnter K_2CrO_4-Lösung in konzentrierte $AgNO_3$-Lösung her-

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1125, 1129.

[2]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, 2, S. 1117.

gestellt. Der ausgefallene Niederschlag wurde lange mit Wasser ausgekocht. Die Molaritäten der K_2CrO_4-Lösungen wurden durch Abwägen von festem K_2CrO_4 bestimmt.

In Tabelle 29 sind die Messungsdaten und die daraus errechneten Grössen verzeichnet. Zur Ermittlung des Löslichkeitsprodukts $L_a = (a_{Ag})^2 a_{CrO_4}$ wurde wieder das Produkt $\frac{L_a}{\gamma_{CrO_4}} = (a_{Ag})^2 \cdot \mathrm{Mol}_{CrO_4}$ gebildet, das, gegen $\sqrt{\mu}$ aufgetragen und nach $\sqrt{\mu} = 0$ extrapoliert, das Aktivitätsprodukt ergibt. Das Löslichkeitsprodukt ergab sich zu $L = 4{\cdot}05 \cdot 10^{-12}$ bei 25° C[1]). Die Aktivitätskoeffizienten γ des CrO_4 sind ebenfalls in Tabelle 29 berechnet.

Tabelle 29. K_2CrO_4. 25° C.

$Ag^{\bullet} \mid Ag_2CrO_4,\ K_2CrO_4 \mid KCl$ gesättigt $\mid {}^1/_{10}$ norm. $KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg'$.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	$(a_{Ag})^2$	γ_{CrO_4}
0·5	1·5	1·23	+ 161	$7{\cdot}54 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}69 \cdot 10^{-11}$	0·14
0·1	0·3	0·55	+ 175	$1{\cdot}30 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-10}$	0·24
0·05	0·15	0·39	+ 182	$1{\cdot}71 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}93 \cdot 10^{-10}$	0·28
0·01	0·03	0·17	+ 196	$2{\cdot}95 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}71 \cdot 10^{-10}$	0·465
0·005	0·015	0·12	+ 203	$3{\cdot}87 \cdot 10^{-5}$	$15{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	0·54

Oxalate.

Es wurden bei 25° C die Ketten gemessen:

$Ag \mid Ag_2C_2O_4,\ K_2C_2O_4 \mid KCl$ gesättigt $\mid {}^1/_{10}$ norm. $KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg$.

Das $Ag_2C_2O_4$ wurde aus $AgNO_3$-Lösung mit wässeriger Oxalsäure gefällt. Die Molaritäten der $K_2C_2O_4$-Lösungen wurden durch Abwägen von festem $K_2C_2O_4$ bestimmt.

Die Ergebnisse der Messungen und die daraus errechneten Daten sind aus Tabelle 30 zu ersehen. Das extrapolierte Löslichkeitsprodukt ergab $L_a = (a_{Ag})^2 \cdot a_{C_2O_4} = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-11}$ Grammion/Liter bei 25° C. Bisher ist noch keine Bestimmung der Löslichkeitsprodukte von $Ag_2C_2O_4$ gemacht worden.

Aus dem Löslichkeitsprodukt wurden wieder die Aktivitätskoeffizienten des C_2O_4-Ions berechnet.

[1]) F. Kohlrausch (Z. physikal. Ch. **64**, 149. 1908) bestimmte das Löslichkeitsprodukt von Ag_2CrO_4 bei 18° und 37·3° C. Er fand $L = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-12}$ bei 18° C und $L = 8{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$ bei 37·3° C. Der obige Wert für L_a bei 25° C liegt zwischen diesen beiden Werten.

Tabelle 30. $K_2C_2O_4$. 25° C.

$Ag^{\cdot} \mid Ag_2C_2O_4,\ K_2C_2O_4 \mid KCl$ gesättigt $\mid$ $^1/_{10}$ norm. $KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg'$.

Molarität	Ionenstärke μ	$\sqrt{\mu}$	EMK Millivolt	Aktivität a_{Ag}	$(a_{Ag})^2$	$\gamma_{C_2O_4}$
0·656	2	1·42	+ 182	$1{\cdot}71 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}93 \cdot 10^{-10}$	0·06
0·1314	0·394	0·63	+ 190	$2{\cdot}33 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}43 \cdot 10^{-10}$	0·155
0·0656	0·2	0·45	+ 196	$2{\cdot}95 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}71 \cdot 10^{-10}$	0·19
0·0131	0·039	0·2	+ 207	$4{\cdot}53 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}05 \cdot 10^{-9}$	0·41
0·0066	0·02	0·14	+ 213	$5{\cdot}67 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}21 \cdot 10^{-9}$	0·52

Theoretisches.

E. Hückel[1]) hat für den Aktivitätskoeffizienten γ eines einwertigen Ions in einer wässerigen Lösung eines binären, einwertigen, starken Elektrolyten bei 25° C die Formel:

$$\log \gamma = \frac{-0{\cdot}505 \sqrt{\mu}}{1 + 0{\cdot}327 \cdot 10^8 a \sqrt{\mu}} + \frac{k}{a} \cdot \mu$$

in ungefährer Weise abgeleitet. In ihr ist μ die Ionenstärke, a der mittlere Ionendurchmesser der beiden in der Lösung anwesenden Ionen in Zentimeter und k eine bei konstanter Temperatur konstante Grösse. In sehr verdünnten Lösungen geht diese Formel in die der Theorie von Debye-Hückel über:

$$\log \gamma = -0{\cdot}505 \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu},$$

wo z die Wertigkeit des Ions ist. Hieraus ist ersichtlich, dass γ mit wachsendem μ sinkt und zwar um so stärker, je grösser z ist. Von der Natur und Grösse der anwesenden Ionen ist dieses Sinken nicht abhängig. Bei steigendem μ macht sich der mittlere Ionendurchmesser aller anwesenden Ionen a, welcher die Grössenordnung 10^{-8} cm hat, geltend und es muss jetzt die Formel als:

$$\log \gamma = \frac{-0{\cdot}505\, z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 0{\cdot}327 \cdot 10^8 a \sqrt{\mu}}$$

geschrieben werden.

Mit steigendem μ wird der Nenner immer grösser, dadurch wird $\log \gamma$ verkleinert, was bei negativen Vorzeichen auf Vergrösserung von γ abzielt. Da schliesslich Eins neben dem Glied mit $\sqrt{\mu}$ vernachlässigt werden könnte, würde $\log \gamma$ dann, weil $\sqrt{\mu}$ oben und unten wegfällt, konstant werden. γ würde also mit wachsendem μ zuerst stark sinken, dann aber durch den Einfluss des merklichen Ionendurchmessers a

[1]) E. Hückel, Physikal. Z. **26**, 93 bis 147. 1925. Siehe auch K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. IV, S. 432.

immer schwächer sinken und schliesslich konstant werden. Die γ-Werte hängen aber nicht nur von Natur und Grösse des Ions ab, welchem γ zugehört, sondern auch von der Natur und Grösse des anderen anwesenden Ions.

Das positive Glied $\frac{k}{a}\mu$ in der Gleichung von HÜCKEL, welches die Abnahme der Dielektrizitätskonstanten des Wassers mit steigendem μ berücksichtigt und erst in konzentrierteren Lösungen merklich wird, veranlasst ein stetiges Ansteigen von $\log\gamma$, so dass γ nach Erreichen des Minimums wieder den Wert Eins und beliebig grössere Werte über Eins hinaus erreichen kann. Hierbei ist das Ansteigen von γ mit μ wieder von der Natur und Grösse der anwesenden Ionen abhängig, da in dem zweiten Glied für $\log\gamma$ die Grösse a vorkommt.

Man wird im grossen und ganzen zu erwarten haben, dass γ eines Ions mit wachsendem μ zuerst sinkt, dann ein Minimum erreicht und wieder anwächst und zwar je nach der Natur der in der Lösung anwesenden Ionen in verschiedener Weise.

Diese Verhältnisse kann man für das Chlorion veranschaulichen, wenn man γ_{Cl} als Ordinate gegen $\sqrt{\mu}$ als Abszisse für die untersuchten Lösungen der Leicht- und Schwermetallchloride aufträgt. Die Kurven fangen für $\sqrt{\mu}=0$ bei $\gamma=1$ an, fallen über ein kleines Gebiet von $\sqrt{\mu}$ zusammen und verzweigen sich dann schon bei kleinen Werten der Ionenstärken. Sie sind je nach der Natur des Kations, welches mit Cl kombiniert ist, verschieden. Das Absinken des γ-Wertes geht bis zum Erreichen eines über ein grosses Intervall konstanten Wertes vor sich. Bei $MgCl_2$ und $SrCl_2$ tritt bei grösseren Werten von μ wieder ein deutliches Ansteigen von γ auf.

Für noch wenig konzentrierte Lösungen wird man erwarten, dass γ um so grösser ist, je grösser a ist. In der Tat ordnen sich die γ-Kurven für Cl in Leichtmetallchloridlösungen derart, dass die grössten γ-Werte bei KCl und $NaCl$ auftreten, es folgen dann die Kurven für die zweiwertigen Leichtmetallchloride. Doch machen sich jedenfalls schon bei diesen Konzentrationen noch mehr Einflüsse auf γ geltend, als sie in der obigen Formel von DEBYE-HÜCKEL zum Ausdruck gebracht werden. Einen Teil dieser Einflüsse versucht E. HÜCKEL[1]) in seiner für konzentriertere Lösungen entwickelten Theorie zu erfassen.

[1]) E. HÜCKEL, Physikal. Z. **26**, 93 bis 147. 1925. Siehe auch K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. IV, S. 432.

Die Kurven für $NiCl_2$ und $CoCl_2$ fallen fast zusammen und sind auch der für $MgCl_2$ nahe gleich. Tiefer liegt noch die Kurve für $MnCl_2$ und ganz aussergewöhnlich tief die für $CdCl_2$. An dem Verhalten des $CdCl_2$ hat seine geringe Dissoziation schuld. Behandelt man $CdCl_2$ wie einen starken Elektrolyten, dividiert man also die richtig aus der Kette ermittelte Aktivität des Cl durch die stöchiometrische Molarität des Cl', so bekommt man einen viel zu kleinen Wert von γ, d. h. man bekommt den stöchiometrischen Aktivitätskoeffizienten. Würde man nicht durch die stöchiometrische Molarität des Cl', sondern durch seine wahre, nicht näher bekannte, aber jedenfalls viel kleinere Molarität dividieren, so müssten die viel grösseren γ-Werte des wahren Aktivitätskoeffizienten von Cl' in $CdCl_2$-Lösungen resultieren.

Hat man eine Mischung von KCl und $BaCl_2$ mit der Gesamtionenstärke μ, so liegt γ des Cl, wie Tabelle 11 lehrt und zu erwarten ist, zwischen den γ-Werten von reinem KCl- und $BaCl_2$-Lösungen derselben Ionenstärke.

Ein ganz analoges Bild wie die Kurven für γ_{Cl} bieten diejenigen für γ_{Br}. Bei γ_J liegt in konzentrierteren Lösungen die Kurve für KJ unter derjenigen von NaJ, die für CdJ_2 zeigt ausserordentlich kleine Werte, da CdJ_2 nur ganz wenig J-Ionen aufweist. Ein Gemisch von NaJ und CaJ_2 zeigt wieder Werte von γ_J, die zwischen denen der reinen Lösungen bei gleichen μ-Werten liegen.

Einen sehr regelmässigen Verlauf zeigen die Kurven für γ_{SO_4}. Entsprechend der Zweiwertigkeit des SO_4 sind die γ-Werte bei gleichem μ beträchtlich kleiner, als die der Halogenionen. Die Reihenfolge der Kurven ist etwa die zu erwartende. Die Kurve für $CdSO_4$ nimmt jetzt keine Ausnahmestellung ein, da $CdSO_4$, zum Unterschied von den Cd-Halogeniden normal dissoziiert ist.

Ein viel bewegteres Bild als die γ-Kurven für die Anionen zeigen die für die Kationen. Die Kurven der γ-Werte von Leichtmetallkationen in Chloridlösungen ordnen sich in stark verdünnten Lösungen derart, dass die einwertigen Alkaliionen[1]) grössere γ-Werte als die zweiwertigen Erdalkaliionen haben. In konzentrierteren Lösungen treten meist ausgeprägte Minima von γ auf, die von einem starken Ansteigen der γ-Werte begleitet sind. Es treten weiter häufige Überschneidungen der γ-Kurven bei grossen μ-Werten auf. Das analoge

[1]) Wenn in Tabelle 1 die γ-Werte von Cl und K in den stark verdünnten Lösungen nicht genau gleich gross sind, so liegt dies an der Ungenauigkeit der aus der Literatur übernommenen Werte von γ_{KCl}.

Verhalten zeigen die Kationen der Schwermetalle in Chloridlösungen, wobei wieder γ_{Cd} wegen der geringen Dissoziation von $CdCl_2$ besonders klein ausfällt.

Ein ganz analoges Bild bieten auch die Kurven für γ der Kationen in Bromid- und Jodidlösungen. Viel regelmässiger dagegen verlaufen die Kurven der Kationen-γ-Werte in Sulfatlösungen. Die Kurven für die einwertigen Kationen liegen stets oberhalb der für die zweiwertigen. Etwa auftretende Minima sind ganz flach.

Insgesamt gewinnt man aus den Tabellen und Kurven den Eindruck, dass das Verhalten der Kationen in konzentrierten Lösungen ein viel unregelmässigeres als das der Anionen ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Löslichkeitsprodukte von $AgCl$, $AgBr$, AgJ, Hg_2SO_4, Ag_2CrO_4, $Ag_2C_2O_4$ bei 25° C elektromotorisch bestimmt.

2. Es wurden die Aktivitätskoeffizienten von Cl' in Lösungen von KCl, $NaCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$ und $CdCl_2$ von verdünnten bis zu nahe gesättigten Lösungen bei 25° C gemessen.

3. Es wurden die Aktivitätskoeffizienten von Br' in Lösungen von KBr, $NaBr$, $MgBr_2$, $CaBr_2$ und $CdBr_2$ von verdünnten bis zu nahe gesättigten Lösungen bei 25° C gemessen.

4. Es wurden die Aktivitätskoeffizienten von J' in Lösungen von KJ, NaJ, CaJ_2 und CdJ_2 von verdünnten bis zu nahe gesättigten Lösungen bei 25° C gemessen.

5. Es wurden die Aktivitätskoeffizienten von SO_4'' in Lösungen von K_2SO_4, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $NiSO_4$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$ und $CdSO_4$ von verdünnten bis zu nahe gesättigten Lösungen bei 25° C gemessen.

6. Es wurden die Aktivitätskoeffizienten von CrO_4'' und C_2O_4'' in ihren Kaliumsalzlösungen von verdünnten bis zu nahe gesättigten Lösungen bei 25° C gemessen.

7. Soweit die Aktivitätskoeffizienten der ganzen Salze bekannt sind, wurden auch die Aktivitätskoeffizienten der Kationen in allen untersuchten Elektrolytlösungen errechnet.

Danzig, Analyt. Abt. d. anorg.-chem. Instituts d. Techn. Hochschule.
August 1932.

Über den Einbau kleiner Mengen von Blei in Alkalihalogenide.

(VI. Mitteilung über die Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen von O. Hahn und Mitarbeitern[1].)

Von

Hans Käding.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Chemisch-radioaktive Abteilung.)

(Eingegangen am 19. 8. 32.)

Es wird das Verhalten des Bleis in einem sehr grossen Konzentrationsbereich bei der Kristallisation mit Alkalihalogeniden untersucht. Die Form, in der das Blei dabei in die Kristalle hineingeht, wird diskutiert. Auf den ausschlaggebenden Einfluss, den der Gittertyp für die Mitfällbarkeit des Bleies spielt, wird hingewiesen.

Die Abscheidung kleiner Substanzmengen mit sich ausscheidenden makroskopischen Niederschlägen kann nach O. Hahn auf zweierlei Weise vor sich gehen. Die eine Art der Abscheidung erfolgt praktisch unabhängig von den Abscheidungs- oder Fällungsbedingungen und wurde als eigentliche Mitfällung oder Fällung bezeichnet: Die mikroskopische (Gast-)Komponente ist innerhalb des makroskopischen (Wirts-)Niederschlags eingelagert, wie dies z. B. bei allen Mischkristallsystemen der Fall ist. Die andere Art der Abscheidung ist stark abhängig einerseits von der Löslichkeit der mikroskopischen Komponente und der des makroskopischen Niederschlags (Fajanssche Fällungsregel), andererseits von der Oberflächengrösse, -ladung und polaren Natur des Niederschlags (Hahnscher Adsorptionssatz). Diese zweite Art der Abscheidung wurde von Hahn gegenüber der zuerst genannten Einlagerung als adsorptive Anlagerung (kurz Adsorption) bezeichnet; sie kann durch Wahl der Fällungsbedingungen weitgehend erzwungen oder weitgehend zurückgedrängt werden.

Das genauere Studium der beiden hier kurz skizzierten Abscheidungsarten hat gezeigt, dass eigentliche Fällung also Einbau kleiner

---

[1]) O. Hahn (mit O. Erbacher und N. Feichtinger), Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2015. 1926. O. Hahn, Naturw. **14**, 1196. 1926. O. Hahn und L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 161. 1929. O. Hahn, Ber. Berl. Akad. **1930**, XXX, 547. O. Hahn, Z. angew. Ch. **43**, 871. 1930. Diese Mitteilungen sind im folgenden als I bis V bezeichnet.

Substanzmengen in die Masse des makroskopischen Niederschlags in einer ganzen Reihe von Fällen auch dann beobachtet wird, wenn man Mischkristallbildung nach den üblichen Bedingungen isomorpher Mischbarkeit nicht erwarten sollte. Von HAHN[1]) wurde bereits auf einige derartige Systeme anomaler Mischkristallbildung hingewiesen. Im folgenden soll über den Einbau kleiner Mengen von Blei in Alkalihalogenide berichtet werden.

Dem Problem des Einbaus kleiner Metallsalzmengen in Alkalihalogenide kommt eine über das spezielle Interesse an der Einzelerscheinung hinausgehende allgemeine Bedeutung zu, weil gerade in letzter Zeit von den verschiedensten Seiten Alkalisalze mit und ohne künstliche Beimengungen nach den verschiedensten Richtungen hin untersucht worden sind. Erinnert sei an die Arbeiten von SMEKAL und seinen Mitarbeitern über die Festigkeitseigenschaften am Steinsalz, von PRZIBRAM über die Verfärbungserscheinungen an Alkalihalogeniden und an die Arbeiten der POHLschen Schule über Alkalihalogenidphosphore.

POHL und seine Mitarbeiter[2]) haben seit mehreren Jahren Alkalihalogenidphosphore hergestellt, deren Schwermetallgehalt aus Blei, Thallium, Kupfer, Silber bestand. Der Einbau dieser Schwermetalle wurde als Bildung von Mischkristallen gedeutet[3]). Die Verfasser folgern diesen Befund aus dem Vergleich der ultravioletten Absorptionsbanden der Phosphore mit denen der Zusatzmetallsalze. Gleichzeitig untersuchte FROMHERZ[4]) die Ultraviolettabsorption konzentrierter Alkalihalogenidlösungen mit denselben von POHL untersuchten Schwermetallzusätzen. Da FROMHERZ ähnliche Banden erhielt wie sie bei den Phosphoren beobachtet wurden, so schloss er aus seinen Versuchen, dass diese neuen Banden der Bildung von Komplexen zuzuordnen sind, da man ja in den Lösungen von einer Mischkristallbildung nicht sprechen kann.

Etwa zu derselben Zeit waren im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie systematische Versuche über die Abscheidung kleiner Substanzmengen mit einer Reihe anorganischer Salze in Angriff genommen worden mit dem Ziele, die eingangs genannte Unterteilung der Abscheidungsarten in Fällungs- und Adsorptionsvorgänge an weiteren Beispielen zu prüfen.

---

[1]) O. HAHN, loc. cit., I und V. [2]) R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik 48, 384. 1928. W. KOCH, Z. Physik 57, 638. 1929. [3]) W. KOCH, loc. cit. [4]) H. FROMHERZ, Z. Physik 68, 233. 1931.

I. Einbau von Blei in Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Kaliumbromid.

Die vorliegende Mitteilung gibt das Ergebnis der Versuche mit Alkalihalogeniden als makroskopischer und dem kurzlebigen aktiven Isotop des Bleis, dem *Th*B, als mikroskopischer Komponente wieder. Das Gewicht des zu den einzelnen Versuchen verwendeten aktiven Bleiisotops betrug grössenordnungsmässig etwa $1 \cdot 10^{-10}$ g pro 10 g der Halogenide. Durch Zusatz von inaktivem gewöhnlichem Blei zu dem radioaktiven Isotop konnte die Bleimenge nach Belieben erhöht werden. Dabei sei gleich hier darauf hingewiesen, dass sich alle Versuche vorerst nur auf Abscheidungsvorgänge in Lösungen und nicht in Schmelzen beziehen.

Bei den wasserfreien, im *NaCl*-Typ kristallisierenden Salzen Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid wurde ein Mitfällen des Bleis beobachtet, und zwar wurde dieses ausserordentlich stark in den Kristallen angereichert. In früheren Arbeiten ist gezeigt worden, dass bei vorliegender Mischkristallbildung die Verteilung der radioaktiven Komponente bei langsamer Kristallisation aus übersättigter Lösung nach dem Berthelot-Nernstschen Verteilungssatz[1]) erfolgt, der für die hier in Frage kommenden Fälle zweckmässig folgendermassen formuliert werden kann:

$$\frac{Pb\text{-Menge im Kristall}}{\text{auskristallisierte Salzmenge}} = D \frac{Pb\text{-Menge in Lösung}}{\text{in Lösung befindliche Salzmenge}}$$

wo D eine Konstante ist.

Der im folgenden mehrfach erwähnte Verteilungsfaktor D gibt also die Verteilung des Bleis zwischen Kristall und Lösung nach der oben stehenden Gleichung wieder.

In der Tabelle 1 ist als Beispiel eine Reihe von Versuchen mit Kaliumchlorid steigender Übersättigung zusammengestellt.

Tabelle 1. Abscheidung von *Th*B (Blei) mit Kaliumchlorid aus übersättigter Lösung bei 0°.

Im Niederschlag		
KCl in %	*Th*B in %	D
6·4	81·1	57·8
7·3	82	58
10·35	86·7	56·2
14·4	90·5	56·8
18·4	98·8	56·7

[1]) R. Mumbrauer, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 113. 1931.

Der Bleieinbau in das Kaliumchlorid entspricht bei der bemerkenswert guten Konstanz des Faktors D äusserlich durchaus dem normalen mischkristallähnlichen Einbau etwa von Radium in Bariumbromid. In den genannten Fällen wurde für D ein Wert von rund 57 gefunden. Gleiche Gewichtsmengen Kristall sind also 57 mal so stark aktiv als gleiche Gewichtsmengen gelösten Salzes. Ähnlich waren die Ergebnisse bei der Kristallisation von Natriumchlorid und Kaliumbromid aus ThB (blei-)haltigen übersättigten Lösungen. Der Verteilungsfaktor betrug $D = \sim 60$.

Wurde nun inaktives Blei zu den Ausgangslösungen zugesetzt, so verhielten sich die drei oben genannten Salze verschieden. Bei Natriumchlorid sank der Faktor bereits bei einem Zusatz von $^1/_{1000}$ Molproz. Bleichlorid zur Ausgangslösung von ungefähr 60 auf etwa 2, um bei weiterem Zusatz noch weiter zu sinken. Bei Kaliumbromid wurde bis etwa $^1/_{150}$ Molproz. Konstanz des Faktors beobachtet, dann trat ein ähnliches Sinken ein. Bei Kaliumchlorid liegen die Verhältnisse komplizierter. Hier bleibt die starke Anreicherung bis etwa $^1/_{10}$ Molproz. Bleichlorid zur Lösung erhalten. Bei weiterem Zusatz von inaktivem Blei betrug der Faktor bei $^1/_2$ Molproz. Blei in der Ausgangslösung etwa 3; er fiel dann aber bei weiterem Bleizusatz nicht weiter herab, sondern stieg im Gegensatz zu Natriumchlorid und Kaliumbromid wieder stark an.

Die Bleikonzentration des Mischkristalls beträgt beim Abbrechen der Mischreihe (Faktor $D = 60$) für den Fall, dass 15 % Salz auskristallisiert sind, bei Natriumchlorid etwa 0·006 Molproz., bei Kaliumbromid 0·026 Molproz. und bei Kaliumchlorid 0·6 Molproz. [1]).

Wir suchten nun die Frage zu beantworten, in welcher Form das Blei in den Alkalihalogeniden vorliegt. Zugleich mussten wir zu einem Verständnis kommen für den Unterschied in dem Verhalten des Kaliumchlorids gegenüber dem von Natriumchlorid und Kaliumbromid.

II. Beweise für die Komplexnatur des in Alkalihalogeniden gelösten Bleis.

Bei dem Einbau des Bleis in die genannten Alkalihalogenide kommt ein isomorpher Ersatz des einwertigen Alkalimetalls durch

[1]) Ob damit schon die Sättigungskonzentration des Mischkristalls mit Blei erreicht ist, kann nach den bisherigen Versuchen nicht entschieden werden. Dazu wäre es nötig die Kristallisation unter Bedingungen vorzunehmen, unter denen die Konzentration des Bleis in der Lösung sich während der Kristallisation praktisch nicht ändert. Wegen der starken Anreicherung des Bleis in den Kristallen war diese Bedingung in den vorliegenden Fällen nicht gegeben.

das zweiwertige Blei nicht in Frage. Eher hätte man an die Bildung sogenannter GRIMMscher Mischkristalle denken können, etwa derart, dass Bleichloridmoleküle in dem Gitter des Alkalihalogenids eingebaut wären. Bei der kristallographisch völlig verschiedenen Natur der regulär kristallisierenden Alkalihalogenide und des rhombisch kristallisierenden Bleichlorids wäre eine solche Annahme aber im hohen Masse unwahrscheinlich. In Wirklichkeit liegt das Blei in den gesättigten Alkalihalogenidlösungen auch gar nicht als Bleiion vor, sondern es findet sich darin in komplexer Form als Alkalibleihalogenid. Die folgenden Versuche lassen diese Annahme als durchaus berechtigt erscheinen.

a) Versuche mit Strontiumsulfat.

Wenn man Strontiumsulfat bei Gegenwart von *Th*B (Blei) ausfällt, so finden sich ungefähr 99% des Bleis im Niederschlag, selbst wenn nur 50% Strontiumsulfat ausgefällt werden; die Sulfate von Strontium und Blei sind isomorph, und da das Bleisulfat viel schwerer löslich ist als das Strontiumsulfat, so wird es in dem Niederschlag stark angereichert. Fügt man nun vor der Fällung der Sulfate Alkalihalogenid zur Lösung, so wird entsprechend der Alkalihalogenidkonzentration ein Teil der Bleiionen in den komplexen Zustand übergeführt werden. Bei der Fällung wird sich diese Tatsache darin auswirken, dass die im Niederschlag befindliche Bleimenge um so mehr sinkt, je stärker die Halogenidkonzentration der Lösung ist. Wir haben das zeigen können, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Tabelle 2. Abscheidung von *Th*B (Blei) mit Strontiumsulfat aus Lösungen steigender Halogenidkonzentration.

KCl-Gehalt der Lösung	Im Niederschlag	
	$SrSO_4$ in %	*Th*B in %
0 norm.	50	~99
1/10 „	50	~99
1 „	50	82
2·5 „	50	30
3·4 „	50	5—10

Wir sehen also: Je geringer die Möglichkeit der Bildung von Bleisulfat ist (bei steigender Halogenidkonzentration), um so weniger Blei findet sich im Niederschlag. Der durch die Chlorionen gebildete Komplex gibt mit Strontiumsulfat keine Mischkristalle und wird dementsprechend nicht mitgefällt. Dieselben Resultate erhielten wir bei Zusatz von Natriumchlorid und Ammoniumchlorid.

Aus den eben beschriebenen Versuchen über die Strontiumsulfatfällungen sehen wir, dass das Blei sich bei der Kristallisation verschieden verhält, je nach dem Zustand, in dem es in der Lösung vorliegt. In konzentrierten Halogenidlösungen müssen wir — in Übereinstimmung mit FROMHERZ[1]) — annehmen, dass das Blei nicht mehr als Kation gelöst ist, sondern dass es in Form eines negativ geladenen Anions vorhanden ist. Das bei der Kristallisation von Alkalihalogeniden mitgefällte Blei befindet sich daher in komplexer Form und nicht als gewöhnliches Bleikation im Niederschlag.

b) Versuche mit Silberchlorid.

Einen weiteren Beweis für diese Annahme sehen wir in dem Verhalten des Bleis bei der Kristallisation von Silberchlorid. Aus zahlreichen Versuchen ist bekannt, dass Silberchlorid unter gewöhnlichen Bedingungen kein Blei mitfällt. Nur bei negativer Aufladung der Oberfläche befindet es sich infolge adsorptiver Anlagerung zu einem beträchtlichen Prozentsatz am Niederschlag[2]). Da nun Natriumchlorid das Blei stark einbaut, und da bekannt ist, dass Natriumchlorid und Silberchlorid eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, so war es wichtig, auch die Kristallisation des Silberchlorids unter Bedingungen vorzunehmen, bei denen das Vorhandensein von komplexen Bleiionen in der Lösung sichergestellt ist. Wir lösten deshalb das Silberchlorid in heisser konzentrierter Salzsäure, aus der es beim Erkalten in verhältnismässig grossen Kristallen erhalten wird.

Es gelang uns auf diese Weise einen beträchtlichen Prozentsatz des *Th*B (Blei) mit dem Silberchlorid auszufällen, in einem Falle 30% *Th*B mit ungefähr 50% Silberchlorid. Nahmen wir dagegen die Kristallisation aus 25% Ammoniak vor, so waren die erhaltenen Kristalle fast inaktiv. Dies Ergebnis ist nur dadurch zu erklären, dass im letzteren Falle die Möglichkeit der Bildung des Bleichloridkomplexes nicht gegeben ist. Umgekehrt ist bei der Kristallisation aus Salzsäure das hier vorhandene Blei in Form des Chloridkomplexes mit dem kristallisierenden Silberchlorid ausgefällt. Zwar finden wir bei dem System Silberchlorid—*Th*B (Blei) keine so hohen Faktoren, wie etwa beim Natriumchlorid, doch hängt dies zweifellos mit der Schwerlöslichkeit des Silberchlorids zusammen.

Aus den vorangegangenen Abschnitten geht einwandfrei hervor, dass das Blei in Lösungen starker Halogenidkonzentration in kom-

[1]) H. FROMHERZ, loc. cit. [2]) K. FAJANS und R. v. BECKERATH, Z. physikal. Ch. **97**, 478. 1921. O. HAHN, loc. cit., I und III.

plexer Form vorliegt und dadurch befähigt ist, unter irgendeiner Art von Mischkristallbildung in das Gitter der Alkalihalogenide einzutreten. Es war nun festzustellen, ob auch andere Bleikomplexe in diese Gitter eingebaut werden können.

c) Kein Einbau von anderen Bleikomplexen.

Bekanntlich enthalten alkalische Lösungen das Blei in Form von Plumbiten z. B. PbO_2HMe^I, in denen das Bleihydroxyd als — sehr schwache — Säure wirkt. Kristallisiert man nun ein Halogenid aus alkalischer Lösung, so ist das vorhandene Blei als Plumbitkomplex in der Lösung vorhanden, und zwar in um so höherem Masse, je grösser die Alkalität der Lösung ist. Tabelle 3 gibt die aus alkalischen Lösungen erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 3. Abscheidung von *Th*B (Blei) mit Kaliumchlorid aus Lösungen steigender Alkalikonzentration.

KOH-Gehalt der Lösung	Im Niederschlag		
	KCl in %	*Th*B in %	*D*
0 norm.	13	90·3	~ 62
$^1/_{1000}$ „	12·8	81·3	~ 30
$^1/_{100}$ „	27·8	53·3	3
$^1/_{10}$ „	26·1	1·65	0·6
1 „	37	0·45	0·01

Aus der Tabelle geht der Unterschied der beiden Komplexarten deutlich hervor. Je grösser die *KOH*-Konzentration der Lösung ist, d. h. je mehr Alkaliplumbit die Lösung enthält, um so geringer ist die ausgefällte Bleimenge. Der alkalische Plumbitkomplex kann also nicht mischkristallartig in die Alkalihalogenide eingebaut werden.

Was den Bleichloridchlorwasserstoffkomplex anlangt, so sind von ihm zwei Typen bekannt: $Me_2^IPbCl_4$ und Me^IPbCl_3. Wir möchten aus kristallchemischen Gründen annehmen, dass in den hier vorliegenden Fällen der Typ Me^IPbCl_3 vorliegt. Da nämlich der Anionkomplex für ein Chlorion eintritt, so würde bei dem Komplex $Me_2^IPbCl_4$ dieselbe Schwierigkeit entstehen, wie bei dem Einbau von Blei für ein Alkaliion, d. h. es wäre die Ladungsbilanz nicht mehr gewahrt.

d) Versuche über Adsorptionsverdrängung.

Schliesslich bleibt noch die Beantwortung der Frage übrig, ob das bei der Kristallisation in der festen Phase befindliche Blei nicht durch Adsorption an Fehlstellen im Kristallbau oder dergleichen bedingt ist. Dazu haben wir folgende Versuche angestellt.

Es wurde untersucht, ob es möglich ist, den Betrag an *Th*B, der sich in den Alkalihalogeniden reproduzierbar vorfand, durch andere leicht adsorbierbare Ionen zu verdrängen. Zu diesem Zwecke wurde der Ausgangslösung einerseits Scandiumchlorid zugesetzt, das als dreiwertiges Ion den einwertigen Komplex verdrängen sollte, andererseits Thalliumnitrat, das wegen der Schwerlöslichkeit des Thallochlorids ebenfalls verdrängend wirken sollte. In keinem Falle wurde eine Beeinflussung des Faktors festgestellt.

Wenn man eine Adsorption des Bleis an Fehlstellen annehmen wollte, so wäre unverständlich, dass die im Niederschlag befindliche Bleimenge unabhängig davon ist, ob die Fällung des Salzes langsam erfolgt und die Ausbildung grosser, gut gewachsener Kristalle gestattet, oder ob die Fällung durch Rühren der übersättigten Lösung schnell stattfindet. Unabhängig von den Arbeitsbedingungen war die ausgefällte Bleimenge stets die gleiche. Ausserdem sei noch einmal darauf hingewiesen, dass bei steigendem Bleizusatz zur Ausgangslösung bei den verschiedenen Halogeniden die in der festen Phase befindliche Menge völlig verschieden ist. Andererseits sei schon hier bemerkt, dass durchaus nicht alle Halogenide Blei in ihr Gitter aufnehmen, sondern dass der Gittertyp dabei eine ausschlaggebende Rolle spielt. Alle diese Punkte sprechen entschieden gegen eine „Adsorption“ an Fehlstellen.

e) Radiographien.

Der Unterschied zwischen Mischkristall und adsorptiver Anlagerung lässt sich sichtbar machen durch eine Radiographie des Makrokristalls, der die radioaktive Komponente enthält. Mischkristalle ergeben homogene Schwärzungen der photographischen Platte, wie dies in zahlreichen Fällen gezeigt werden konnte. Adsorptive Anlagerungen dagegen sind durch mehr oder weniger unregelmässig verteilte Schwärzungspunkte gekennzeichnet oder durch Bevorzugung irgendwelcher Grenzflächen.

Solche Radiographien haben wir auch von *Th*B-haltigen Alkalihalogeniden hergestellt. Alle ergaben homogene Schwärzungen. Niemals wurden besondere Schwärzungspunkte bemerkt, die auf eine adsorptive Anlagerung hindeuten. Man könnte vermuten, dass die homogene Schwärzung noch nichts für die statistisch gleichmässige Verteilung des *Th*B als Mischkristall beweisen würde, da unter Umständen infolge der grossen Reichweite der α-Strahlen das relativ schlechte Auflösungsvermögen der photographischen Platte eine Homo-

genität vortäuscht, die in Wirklichkeit nur von sehr vielen Aktivzentren des Kristalls herrührt, an denen die Fremdsubstanz adsorbiert wird. Um das zu prüfen, erhitzten wir aktivierte Natriumchloridkristalle 24 Stunden auf 500°. Die homogene Schwärzung hätte jetzt infolge der Beweglichkeit der Ionen durch den Platzwechsel im Gitterverband bei adsorptiver Anlagerung verschwinden und diskontinuierliche Schwärzungspunkte hätten erscheinen müssen. Dies war jedoch nicht der Fall. Die nach der Erhitzung erhaltenen Aufnahmen waren von den gewöhnlichen nicht zu unterscheiden.

Völlig verschieden von dem Verhalten des Bleis war das des Radiums. Niemals gelang es hier, Radium — wir benutzten das *ThX* als isotrope Atomart — in die Halogenide einzubauen. Die erhaltenen Kristalle waren praktisch inaktiv. Der Grund hierfür ist sicherlich darin zu suchen, dass das Radium im Gegensatz zum Blei unter den gegebenen Arbeitsbedingungen keine Komplexe zu bilden vermag, die zu einem Einbau in das Alkalihalogenidgitter befähigt sind.

III. Diskussion des Unterschieds im Verhalten des Bleis bei der Kristallisation von Natriumchlorid und Kaliumchlorid.

Oben wurde kurz der Unterschied des Einbaus des Bleis in Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Kaliumbromid mitgeteilt. Danach ist die Einbaufähigkeit des Bleis im Natriumchlorid am geringsten. Etwas weiter geht sie beim Kaliumbromid. Während beim Natriumchlorid und Kaliumbromid der Faktor nach dem Abbrechen der Mischreihe sofort stark sinkt, wird beim Kaliumchlorid etwa bei einer Bleikonzentration von 0·5 Molproz. in der Ausgangslösung — das entspricht bei 15% auskristallisierter Menge etwa 0·9 Molproz. im Niederschlag — ein starker Wiederanstieg des Verteilungsfaktors beobachtet. Und zwar steigt er von $D = 3$ auf etwa $D = 30$ bei 1 Molproz. in der Ausgangslösung, danach beobachtet man einen sprunghaften Anstieg auf $D = 200$ bis 400. Diese Tatsache ist folgendermassen zu erklären. Zwischen Kaliumchlorid und Bleichlorid sind eine Reihe von Komplexsalzen bekannt, die unter Innehaltung bestimmter Bedingungen herstellbar sind. Eines von ihnen, das $KPbCl_3$ wird dadurch erhalten, dass eine kalt gesättigte Kaliumchloridlösung in der Hitze mit Bleichlorid gesättigt wird. Die Bleikonzentration kann bis zu etwa 1·0 Molproz. Blei in der Lösung vermindert werden. So haben wir aus einer Lösung folgender Konzentration: 7·28 g Kaliumchlorid, 300 mg Bleichlorid, 21·5 cm³ $^1/_{100}$ norm. Salzsäure noch das oben

genannte Komplexsalz auskristallisieren können, wie eine Analyse des Niederschlags ergab. Der Verteilungsfaktor betrug $D = 250$, weil hier sehr viel Blei mitgefällt wird. Verringert man aber das Volumen der Lösung nur um etwa 3 cm³, bei Innehaltung der Konzentration von Blei und Kaliumchlorid, so kristallisiert jetzt kein Komplexsalz mehr, wie sich aus der Zusammensetzung des Niederschlags ergibt; es liegt im wesentlichen Kaliumchlorid vor. Die Verteilung des Bleis zwischen Niederschlag und Lösung entsprach jetzt einem Verteilungsfaktor von $D = 29$. Es liegt nahe anzunehmen, dass in diesem Falle ein Teil dieses Niederschlags aus dem Komplexsalz mit starker Bleikonzentration bestand, ein anderer Teil aus Kaliumchlorid, das mischkristallartig mit Blei gesättigt war.

Eine Entscheidung über diese Fragen konnte man durch die Röntgenanalyse erwarten. Herr Prof. E. SCHMID[1]) war so freundlich, eine Reihe von Röntgenaufnahmen für uns herzustellen. Als Ergebnis konnte er feststellen, dass bei den Versuchen bis $^1/_{10}$ Molproz. Blei in der Ausgangslösung ($D = 60$; 0·6 Molproz. im Niederschlag) das Kaliumchloridgitter erhalten bleibt. Bei einer Genauigkeit von $^1/_{1000}$ $^0/_{00}$ der Gitterkonstante war weder das Auftreten neuer Linien zu bemerken, noch trat eine merkbare Linienverschiebung auf. Dagegen ergab die Analyse des Komplexsalzes eine vom Kaliumchlorid völlig verschiedene Struktur. Sie ist durch das Auftreten vieler neuer Linien ausgezeichnet, die weder dem Kaliumchlorid noch dem Bleichlorid zugeordnet werden können. Als dritten wesentlichen Befund konnte Herr Prof. SCHMID feststellen, dass sich diese neuen Linien auch in den Kristallen vorfinden, in denen die radioaktive Messung einen Wiederanstieg des mitgefällten Bleis ergab, d. h. zwischen $^1/_{10}$ bis 1 Molproz. Blei in der Ausgangslösung.

Damit ist auch eine Erklärung für das Verhalten des Kaliumchlorids bei der Kristallisation aus bleihaltigen Lösungen möglich. Bei Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Kaliumbromid wird das Blei mischkristallähnlich eingelagert. Bei allen drei Salzen bricht bei Erhöhung der Bleikonzentration die Mischreihe ab; und zwar bei den verschiedenen Salzen bei verschiedenen Konzentrationen. Der Wiederanstieg beim Kaliumchlorid bedeutet, dass von einer bestimmten Konzentration ab neben dem KCl auch das Komplexsalz $KPbCl_3$

[1]) Herrn Prof. E. SCHMID vom Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung möchten wir auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Unterstützung bestens danken.

bereits mit auskristallisiert. Dadurch tritt naturgemäss eine Erhöhung des Faktors ein, der schliesslich durch seinen sprunghaften Anstieg von ungefähr $D = 30$ auf $D = 200$ bis 400 die Kristallisation des reinen Komplexsalzes anzeigt. Durch die Röntgenanalyse wird das Auftreten dieses Salzes auch bei Konzentrationen sichergestellt, bei denen es durch die radioaktive Methode zwar wahrscheinlich gemacht wird, bei denen äusserlich an den Kristallen selbst aber noch nicht zu erkennen ist, dass eine Kristallmischung vorliegt.

IV. Versuche mit anderen Alkalihalogeniden. Einfluss des Gittertypus auf die Einbaumöglichkeit von Blei.

Um den Einfluss des Gittertypus auf die Mitfällung des Bleis zu prüfen, mussten wir unsere Untersuchungen auf weitere Alkalihalogenide ausdehnen. Ausser den schon oben erwähnten Halogeniden kristallisierten wir die in den unten stehenden Tabellen 4a und 4b genannten Salze aus *Th*B-haltiger Lösung. Als Resultat ergab sich dabei folgendes. Bei den Halogeniden, die im Natriumchloridtypus kristallisieren, fanden wir das *Th*B zu einem mehr oder minder grossen Betrag im Niederschlag, dagegen fand sich nur eine äusserst geringe Aktivität in den Halogeniden, die im Caesiumchloridtypus kristallisieren. Besonders interessant ist das Verhalten des Ammoniumjodids. Während dieses bei gewöhnlicher Temperatur im *NaCl*-Gitter kristallisiert, ist es unterhalb $-17\cdot5°$ als Caesiumchloridtypus beständig. Infolgedessen verhält sich das *Th*B bei der Kristallisation auch völlig verschieden. Bei Zimmertemperatur befindet sich der grösste Teil im Niederschlag, unterhalb $-17\cdot5°$ war dagegen praktisch kein *Th*B ausgefallen.

Die folgende Übersicht gibt einen ungefähren Überblick über die hier vorliegenden Verhältnisse.

Tabelle 4a. Verteilungsfaktoren von *Th*B (Blei) in Halogeniden vom Steinsalztypus bei 20°.

Salz	D	Salz	D	Salz	D	Salz	D
LiF	0·02	$LiCl$[1]	0·4	$LiBr$	—	LiJ	—
NaF	—	$NaCl$	60	$NaBr$[2]	25	NaJ	~ 13
KF	—	KCl	57	KBr	60	KJ	~ 30
						NH_4J	~ 13

[1]) Durch Eindunsten bei 110° kristallisiert. [2]) Durch Eindunsten bei 75° kristallisiert.

Tabelle 4b. Verteilungsfaktoren von *Th*B (Blei) in Halogeniden vom Caesiumchloridtypus bei 20°.

Salz	D	Salz	D	Salz	D
NH_4Cl	0·08	NH_4Br	0·04	NH_4J[1]	0·1
$TlCl$	0·002				

Aus den Tabellen sieht man deutlich den Einfluss, den der Gittertypus für den Einbau des Bleis besitzt: starke Anreicherung des Bleis im Steinsalzgitter, dagegen nur eine geringe Menge im Gitter des Caesiumchloridtypus. Zwar beträgt der Verteilungsfaktor beim Lithiumchlorid nur $D = 0·4$; doch haben wir immer beobachtet, dass der Verteilungsfaktor mit steigender Temperatur stark sinkt (das *LiCl* ist bei 110° kristallisiert worden!). Für Natriumchlorid und Kaliumchlorid beträgt der Verteilungsfaktor bei 100° $D = 10$ statt ~ 60 bei 0°.

Was die untersuchten Fluoride anbetrifft, so ist zu bemerken, dass das Bleifluorid in Lösungen keine Komplexe zu bilden vermag im Gegensatz zu den übrigen Bleihalogeniden. Wir müssen daher annehmen, dass das Blei bei der Kristallisation von Fluoriden als Kation vorliegt. Nach unseren bisherigen Ergebnissen dürfen wir also nicht erwarten, dass es in diesen Fällen im Niederschlag vorhanden ist. Im Falle des Lithiumfluorids liess sich dies verifizieren. Bei Kaliumfluorid und Natriumfluorid liegen die Verhältnisse insofern ungünstiger, als aus wässerigen Lösungen stets Doppelsalze kristallisieren.

Bei der Kristallisation von Ammoniumfluorid fand sich ebenfalls kein *Th*B im Niederschlag. Dies kann einmal daher rühren, dass das doppelt positiv geladene Blei mit dem einwertigen Ammoniumion keine Mischkristalle bilden kann. Aber ausserdem ist hier zu bedenken, dass das Ammoniumfluorid als Wurtzittypus kristallisiert, also bereits ein Atomgitter bildet und als solches mit dem Natriumchlorid- und dem Caesiumchloridgittern nicht mehr kommensurabel ist. Im Cuprochlorid, das im Zinksulfidtypus kristallisiert, fanden wir ebenfalls kein *Th*B.

V. Kristallisation wasserhaltiger Halogenide.

Entsprechend der Tatsache, dass der Gittertypus für den Einbau des Bleis in den kristallisierenden Niederschlag von massgebendem Einfluss ist, war es interessant, mit den kubisch kristallisierenden wasserfreien Salzen *NaCl* und *NaBr* die entsprechenden wasserhaltigen Halogenide zu vergleichen, die monoklin kristallisieren.

[1]) Bei —20° kristallisiert.

Das $NaBr \cdot 2\,H_2O$ kristallisierten wir bei 0°; das $NaCl \cdot 2\,H_2O$ erhielten wir dadurch, dass wir bei −30° die Salzlösung erstarren liessen und das Gemisch dann bei −15° langsam auftauten. In beiden Fällen fanden wir nur sehr geringe Bleimengen im Niederschlag. Der Verteilungsfaktor D ist kleiner als 0·1. Die mitgefällte Bleimenge ist also vernachlässigbar klein. Auf der photographischen Platte zeigten die vorsichtig herauspräparierten Blättchen des $NaBr \cdot 2\,H_2O$, die von der anhaftenden Mutterlauge gut befreit werden konnten, keinerlei Schwärzung mehr. Die Kristalle selbst waren also inaktiv.

Zusammenfassung.

1. Bei der Kristallisation von Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Kaliumbromid aus wässerigen Lösungen mit sehr geringen Bleimengen ($\sim 10^{-10}$ g) befindet sich ein grosser Teil des Bleis im Niederschlag und zwar ist seine Verteilung zwischen Kristall und Lösung derart, wie sie bei wahren Mischkristallsystemen gefunden wurde. Nach Zusatz grösserer Bleimengen zur Lösung bricht die Mischreihe bei den drei oben genannten Salzen bei verschiedenen Konzentrationen ab.

2. Es werden Versuche beschrieben, aus denen man schliessen darf, dass das mitgefällte Blei sich im Niederschlag nicht als Bleikation befindet. Infolge der grossen Chlorkonzentration der Halogenidlösungen ist es in den Kristallen als negativ geladenes Komplexion eingebaut. Der in alkalischen Lösungen vorhandene Plumbitkomplex wird dagegen mit Alkalihalogenidlösungen nicht mitgefällt.

3. Es wird gezeigt, dass in den hier vorliegenden Fällen eine Adsorption, etwa an Störungsstellen, nicht in Frage kommen dürfte.

4. Ein im Verhalten des Bleis bei der Kristallisation aus Lösungen höherer Bleikonzentration beobachteter Unterschied beim Natriumchlorid und Kaliumbromid einerseits und Kaliumchlorid andererseits beruht auf der Mitausfällung des Komplexsalzes $KPbCl_3$ neben dem an Blei gesättigten Mischkristall.

5. Das Blei wird nur von den Halogeniden mitgefällt, die im Steinsalzgitter kristallisieren. Halogenide, die in anderen Gittern vorliegen, sind nach der Kristallisation praktisch bleifrei. Dementsprechend bauen auch die wasserhaltigen Halogenide $NaCl \cdot 2\,H_2O$ und $NaBr \cdot 2\,HO$ im Gegensatz zum $NaCl$ und $NaBr$ kein Blei in ihr Gitter ein.

Herrn Prof, O. Hahn bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stetes Interesse bei ihrer Durchführung zu grossem Dank verpflichtet.

Zur Kenntnis der Alkalicellulose. II[1]).

(Ein Versuch zur phasentheoretischen Behandlung von Gelreaktionen.)

Von

Kurt Hess, Carl Trogus und Otto Schwarzkopf[2]).

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 8. 32.)

Inhaltsangabe.

1. Einleitung.

In Mitteilung I ist mit Hilfe einer neuen Analysenmethode festgestellt worden, dass in dem System Cellulose—$NaOH$—H_2O neben Alkali auch Wasser von der Cellulose gebunden wird (Fig. 1). Im folgenden wird die Abhängigkeit der so experimentell gefundenen Zusammensetzung des Bodenkörpers von der Zusammensetzung der Aussenflüssigkeit diskutiert.

Wäre das vorliegende System ein normales Dreikomponentensystem, so sollte unter den gegebenen Verhältnissen (Temperatur und $NaOH$-Konzentration frei wählbar) nach der Phasenregel[3]) neben Gasphase und flüssiger Phase nur eine feste Phase auftreten und

---

[1]) I. vgl. O. SCHWARZKOPF, Z. Elektrochem. **38**, 353. 1932. [2]) Besonderen Anteil hat Herr O. SCHWARZKOPF an der Prüfung des Systems auf die Gegenwart von DONNAN-Gleichgewichten. Herr SCHWARZKOPF hat die diesbezüglichen Überlegungen selbständig durchgeführt. HESS. [3]) Vgl. dazu J. D'ANS und A. JÄGER, Cellulosechemie **6**, 137. 1925.

beim Übergang des Bodenkörpers in Alkalicellulose die Alkalikonzentration invariant werden. Entgegen dieser Erwartung geht aus den analytischen Versuchen eine Abhängigkeit der *NaOH*-Aufnahme von der Laugenkonzentration hervor. Durch eine röntgenographische Untersuchung ist ferner nachgewiesen worden[1]), dass in gewissen Konzentrationsbereichen zwei feste Phasen nebeneinander vorliegen, deren Menge von der Laugenkonzentration abhängt [Cellulose und Natroncellulose I bzw. Natroncellulose I (*Na*-Cell I) und Natroncellulose II (*Na*-Cell II) jeweils neben flüssiger Phase und Gasphase].

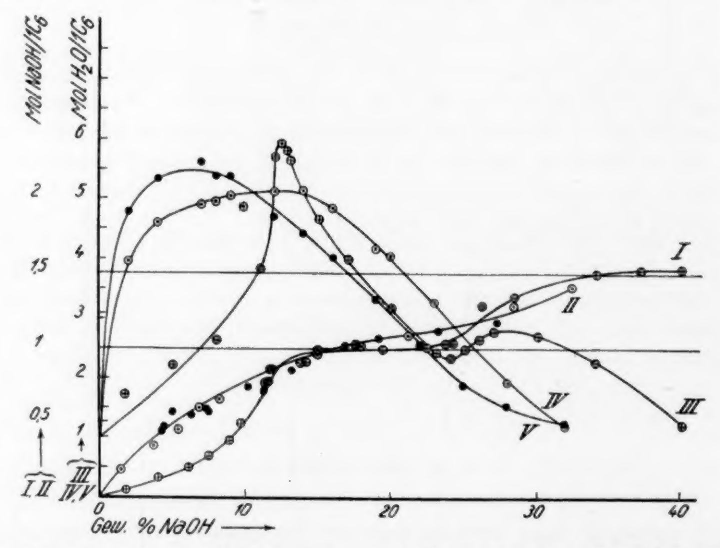


Fig. 1. *NaOH*- und H_2O-Aufnahme von natürlicher Ramie und Hydratcellulose (Kupferseide). ⊕ natürliche Ramie (Kurve I, *NaOH*-Aufnahme, Kurve III, H_2O-Aufnahme). ◉ Kupferseide (Kurve II, *NaOH*-Aufnahme; Kurve IV, H_2O-Aufnahme). ● Verdünnungs- und Konzentrierungsversuche an Ramie (Kurve II und V).

Da das Auftreten von vier Volumenphasen der Phasenregel widerspricht, bezieht sich die nachfolgende Diskussion in erster Linie auf die Frage, welche Annahmen gemacht werden können, um bei der gegebenen Zahl der Komponenten und der experimentell gefundenen Zahl der Freiheitsgrade den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen gerecht zu werden. In zweiter Linie wird versucht, auf Grund der analytischen Ergebnisse den röntgenographisch nachgegewiesenen Verbindungen die entsprechende Zusammensetzung zu-

[1]) K. Hess und C. Trogus, Z. physikal. Ch. (B) 11, 381. 1931.

zuordnen. Dabei hat sich nur eine teilweise Übereinstimmung zwischen den analytischen und den röntgenographischen Feststellungen ergeben. Es werden daher anschliessend die Ursachen für diese Unstimmigkeit diskutiert.

2. Zur Anwendung der Phasenregel.

a) Über die Reversibilität der Reaktion. Die Alkaliaufnahme erfolgt bei Hydratcellulose (Kupferseide und mercerisierte Ramie) im ganzen Konzentrationsbereich (0 bis 35 Gewichtsproz. *NaOH*) praktisch reversibel, so dass man auf Grund der analytischen Ergebnisse annehmen kann, dass die Umsetzung zwischen Natronlauge und Hydratcellulose zu echten[1]) Gleichgewichten führt. Für Hydratcellulose scheint demnach die für eine Anwendbarkeit der Phasenregel notwendige Reversibilität des Systems praktisch erfüllt zu sein.

Bei natürlichen Fasern konnte eine derartige Folgerung nicht gezogen werden, weil bei Verdünnungs- und Konzentrierungsversuchen[2]) ein verschiedener Kurvenverlauf beobachtet wird. Dabei unterscheidet sich nur die erste Konzentrierungskurve (Kurve I in Fig. 1), während alle bei den darauffolgenden Verdünnungs- und Konzentrierungsversuchen beobachteten Kurven mit der Kurve der *NaOH*-Aufnahme von Hydratcellulose zusammenfallen. Die Ursache für die Irreversibilität der ersten Konzentrierungskurve bei Verwendung natürlicher Fasern dürfte einerseits auf eine unter den Reak-

---

[1]) Nach noch nicht veröffentlichten Feststellungen von K. Hess und C. Trogus liegt aber der röntgenographische Umwandlungspunkt *Na*-Cell I $\rightleftarrows$ *Na*-Cell II bei verschiedener Konzentration, je nachdem Konzentrierungs- oder Verdünnungsversuche (vgl. Anm. 2) durchgeführt werden. Nach den früheren Ergebnissen [K. Hess und C. Trogus, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 157. 1931] bedeutet dies, dass die Alkalicellulose im Micell je nach der Richtung der Einstellung des Gleichgewichts geometrisch verschieden gelagert ist. Dabei zeigt die Identität der Aufnahmekurven für die Konzentrierungs- und Verdünnungsversuche, dass diese geometrisch verschiedene Anordnung praktisch keine Hemmung bei der Einstellung des chemischen Gleichgewichts (Hysterese) hervorruft. In der vorliegenden Abhandlung wird daher von dieser Komplikation abgesehen (vgl. dazu eine später folgende Mitteilung über die Hydrazincellulose). [2]) Die Verdünnungs- und Konzentrierungsversuche wurden so durchgeführt, dass Alkalicellulose aus einer Lauge bestimmter Konzentration in eine Lauge anderer Konzentration eingebracht wurde. Versuche mit kontinuierlicher Änderung der *NaOH*-Konzentration ein und derselben Lösung wurden bisher noch nicht durchgeführt; vgl. dazu A. Lottermoser und A. Csallner, Koll. Z. **56**, 535. 1931.

tionsbedingungen irreversible Umlagerung natürlicher Cellulose in Hydratcellulose, andererseits aber auch auf Änderungen der natürlichen Faserarchitektur zurückzuführen sein.

Die Wasseraufnahme erfolgt auch bei Hydratcellulose nicht immer vollkommen reversibel. Sie entspricht bei Kupferseide zunächst Kurve IV in Fig. 1 und verschiebt sich bei Verdünnungs- und Konzentrierungsversuchen (und Wiederholung dieser Operationen) sowohl bei Kupferseide als auch bei Ramie gemäss Kurve V.

Die nachfolgenden phasentheoretischen Überlegungen beziehen sich daher nur insoweit auf die Vorgänge an Kupferseide und natürlichen Fasern, als für diese Reversibilität nachgewiesen worden ist.

b) Auftreten von Oberflächenphasen. Die grosse innere Oberfläche von Cellulosepräparaten lässt vermuten, dass die Umsetzung des Micellinnern von einem konzentrationsabhängigen Grenzflächenvorgang begleitet ist. N. v. Raschevski[1]) und P. Pawlow[2]) haben die Anwendung der Phasenregel auf grossoberflächige Systeme eingehend behandelt, wobei im besonderen Pawlow bei Annahme konstanter Grenzflächengrössen zu folgender Modifikation der klassischen Form der Phasenregel kommt:

$$P + F = B + 2 + x.$$

P = Summe der Grenzflächen- und Volumenphasen,
F = Freiheitsgrade,
B = Bestandteile,
x = Grenzflächenzahl.

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass auch in einem System mit Oberflächenphasen zwischen den Volumenphasen, den Komponenten und Freiheitsgraden die Phasenregel gilt. Es können daher ebensoviel Oberflächenphasen auftreten, als Oberflächen vorliegen, da durch das Auftreten einer Oberflächenphase kein Freiheitsgrad festgelegt wird.

c) Einfluss von halbdurchlässigen Membranen auf die Zahl der Freiheitsgrade. Der Widerspruch mit der Phasenregel kann sich dadurch ergeben, dass die für die Gültigkeit der Regel wesentliche Voraussetzung der ungehinderten Verteilung der Bestand-

---

[1]) N. v. Raschevski, Z. Physik **53**, 107. 1929. [2]) P. Pawlow, Z. physikal. Ch. **75**, 48, 552. 1911; vgl. ausserdem E. H. Büchner, Koll. Z. **14**, 2. 1914; R. C. Tolman, J. Am. chem. Soc. **35**, 307, 317. 1913; G. A. Beathe, J. Am. chem. Soc. **46**, 2211. 1924; E. R. Smith, J. Am. chem. Soc. **47**, 795. 1925.

teile innerhalb der Phasen nicht erfüllt ist. Das kann z. B. bei natürlichen Gelen von der Art der Cellulose[1]) dadurch gegeben sein, dass ein Teil der Phasen durch eine für einen Teil der Komponenten halbdurchlässige Membran von den übrigen Phasen getrennt ist.

R. EISENSCHITZ hat im Anschluss an die vorliegende Arbeit auf thermodynamischer Grundlage unter der Annahme, dass die halbdurchlässige Membran starr ist, die allgemeine Form der Phasenregel für derartige Systeme abgeleitet[2]). Danach ist

$$F = 1 + \gamma + \sum_{1}^{\alpha} i \cdot \varepsilon_i - \beta$$

[es bedeutet γ die Zahl in sich geschlossener Kammern, ε_i die Zahl der für die $i$te Komponente abgeschlossenen Räume, $\sum_{1}^{\alpha} i\varepsilon_i$ die Summe dieser Räume für alle (α) Komponenten und β die Zahl der Phasen]. Der folgenden Diskussion soll das einfachste für den vorliegenden Fall in Betracht kommende Modell zugrunde gelegt werden. Danach ist das System durch eine für $NaOH$ und H_2O durchlässige, für Cellulose undurchlässige starre Membran in zwei abgeschlossene Kammern geteilt worden. Dann ist $\gamma = 2$; $\varepsilon_{H_2O} = \varepsilon_{NaOH} = 1$. Für Cellulose ist dagegen $\varepsilon_{\text{Cell}} = 2$. Daher ist $\sum_{1}^{\alpha} i\varepsilon_i = 4$ und $F = 7 - \beta$.

Als Freiheiten werden die Temperatur, die Konzentration der Aussenlösung an $NaOH$ und Cellulose gewählt. Die Konzentration der Cellulose ausserhalb der Membran soll Null sein, d. h. die gesamte Cellulose ist innerhalb der Membran.

In diesem trivarianten System ($F = 3$) stehen $\beta = 4$ Phasen miteinander im Gleichgewicht. Neben Lösung und Gasphase ausserhalb der Membran können noch zwei Innenphasen bestehen, während nach der GIBBSschen Form der Phasenregel nur das Auftreten von drei Volumenphasen möglich erscheint.

Neben den so bestimmten vier Volumenphasen sind auch noch Oberflächenphasen zulässig, wenn man in Übertragung der PAWLOWschen Überlegungen auf die hier in Frage stehenden Gleichgewichte annimmt, dass auch hier durch das Auftreten einer Oberflächenphase kein Freiheitsgrad festgelegt wird.

---

[1]) Vgl. K. HESS und L. AKIM, Cellulosechemie **12**, 95. 1931; dort auch weitere Literaturangaben. [2]) Vgl. die nachfolgende Abhandlung.

3. Cellulose–$NaOH$–H_2O als mehrphasiges Gleichgewicht in einem durch starre halbdurchlässige Membrane unterteilten System.

Nach den vorangehenden Ausführungen ergeben sich für den Aufbau des vorliegenden Systems die in Tabelle 1 zusammengefassten Möglichkeiten.

Tabelle 1. Mögliche Innenphasen für das System Cellulose–$NaOH$–H_2O (Aussenphasen gasförmig und flüssig).

1.	fest	fest	—	—
2.	flüssig	fest	—	—
3.	Oberfläche	fest	fest	—
4.	Oberfläche	fest	flüssig	—
5.	Oberfläche	fest	Oberfläche	fest

Während die flüssige Aussenphase nur aus Natronlauge besteht, können die Innenphasen folgende Zusammensetzung haben: Cellulose, Cellulose–H_2O, Cellulose–$NaOH$, Cellulose–$NaOH$–H_2O.

Über den Aufbau der Innenphasen.

Im folgenden wird zunächst der Fall behandelt, dass alle Innenphasen eine konstante, von der Konzentration der Aussenphasen unabhängige Zusammensetzung besitzen (feste kristalline Phasen). Als

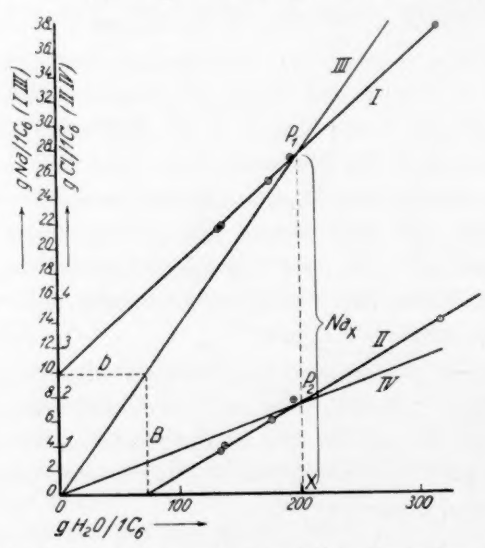


Fig. 2. Na- und Cl-Gehalt des Pressgutes in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Pressgutes (11·4 Gewichtsproz. $NaOH$).

Möglichkeit hierfür kommt nur das streng heterogene Gleichgewicht entsprechend 1. in Tabelle 1 (fest—fest) in Frage.

Erfolgt die Umsetzung in diesem Sinne, dann stellt die nach Mitteilung I durch Extrapolieren der Geraden I (vgl. Fig. 2) erhaltene Grösse B die von der Cellulose aufgenommene Menge $NaOH$ dar, wenn kein Wasser vom Bodenkörper gebunden wird (scheinbare $NaOH$-Aufnahme) und die durch Extrapolieren der Geraden II in entsprechender Weise ermittelte Grösse b die vom Bodenkörper gebundene Menge Wasser, wenn kein Cl vom Bodenkörper aufgenommen wird (scheinbare Wasseraufnahme A in Mitteilung I). Da Chlor von der Cellulose nicht gebunden wird, ist demnach die zum Abszissenabschnitt b gehörige Ordinate der Geraden I die von der Cellulose neben Wasser gebundene Menge $NaOH$ (charakteristische $NaOH$-Aufnahme P in Mitteilung I).

In Fig. 3 ist in Ergänzung zu Fig. 1 die Zusammensetzung des Bodenkörpers mit den so ermittelten Werten für Hydratcellulose in Form von Kupferseide bzw. mercerisierter Ramie in Dreieckskoordinaten dargestellt. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Werte für natürliche Cellulose (Ramie) eingetragen. Auf der $NaOH-H_2O$-Seite des Dreiecks ist im rechtwinkligen Koordinatensystem die Abhängigkeit des H_2O- und $NaOH$-Gehalts des Bodenkörpers (Gewichtsprozent) von der $NaOH$-Konzentration in der Aussenphase wiedergegeben. Dadurch ist es möglich, jeder Gleichgewichtskonzentration der Aussenlösung die entsprechende Zusammensetzung des Bodenkörpers zuzuordnen. In Fig. 4 ist das Verhältnis aufgenommene Mole H_2O : aufgenommene Mole $NaOH$ (bezogen auf konstante Cellulosemenge) in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung wiedergegeben.

Jede chemische Interpretation der Umsetzung von Cellulose mit Natronlauge muss den aus Fig. 3 und 4 hervorgehenden Gesetzmässigkeiten gerecht werden.

Liegt eine ausschliesslich im Sinne heterogener Umsetzung verlaufende Reaktion vor, so ist zu erwarten, dass die Aufnahme von $NaOH$ und H_2O durch den Bodenkörper entsprechend dem Mengenverhältnis erfolgt, in dem beide röntgenographisch nachweisbaren festen Phasen anwesend sind. Ist eine Phase völlig verschwunden, so sollte Alkali- und Wasseraufnahme bei weiterer Steigerung der $NaOH$-Konzentration konstant bleiben, wenn keine neue Verbindung mit anderer Zusammensetzung entsteht. Bildet sich aber eine derartige Ver-

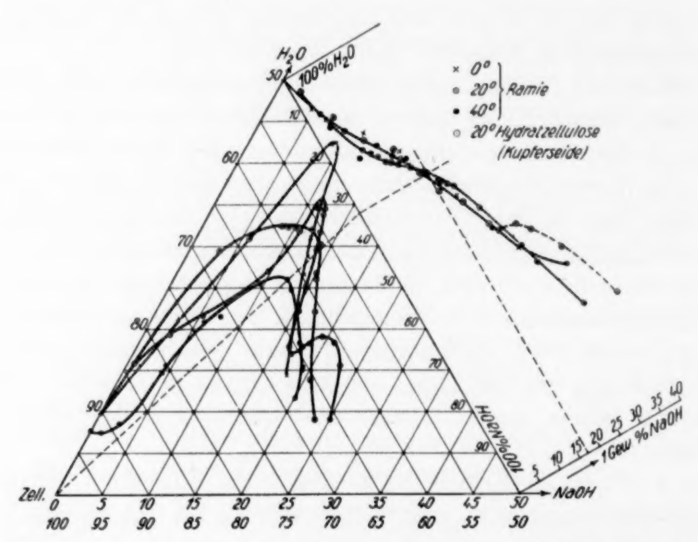


Fig. 3. Zusammensetzung des Bodenkörpers (Cellulose, $NaOH$, H_2O) in Abhängigkeit von der $NaOH$-Konzentration.

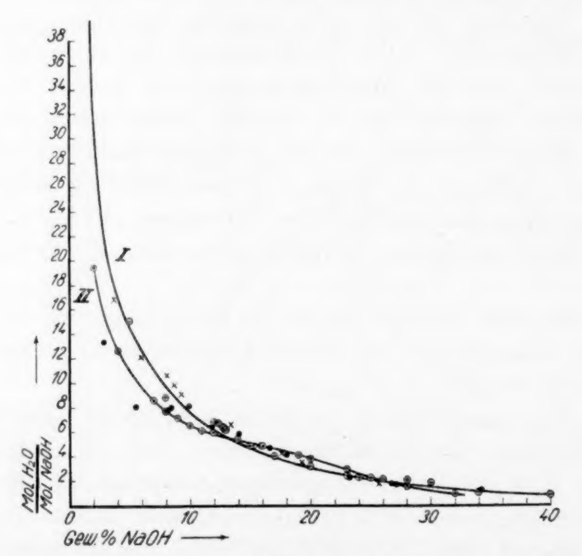


Fig. 4. Mol H_2O aufgenommen, Mol $NaOH$ aufgenommen in Abhängigkeit von der $NaOH$-Konzentration. Kurve I natürliche Ramie, Kurve II Hydratcellulose (Kupferseide). Punktmarkierung wie Fig. 3.

bindung, so muss in den Aufnahmekurven an entsprechender Stelle eine Unstetigkeit auftreten.

Statt dessen beobachtet man für die *NaOH*-Aufnahme der Hydratcellulose eine stetige Kurve (II in Fig. 1), für die Wasseraufnahme dagegen eine Kurve mit einem ausgeprägten Maximum (V in Fig. 1). Weiterhin sollte man erwarten, dass bis zur vollständigen Umsetzung von Cellulose in *Na*-Cell I das Verhältnis des aufgenommenen Wassers zum aufgenommenen *NaOH* konstant bleibt. Aus Fig. 4 (Kurve II) geht aber hervor, dass mit steigender Konzentration von *NaOH* in der Aussenphase das Verhältnis $H_2O:NaOH$ stetig sinkt.

Bei natürlicher Cellulose liegen die Verhältnisse im grossen und ganzen ähnlich (Kurve I in Fig. 4). Hier wurde auch die Temperaturabhängigkeit bestimmt[1]) (Fig. 3), was leider aus äusseren Gründen bei der Hydratcellulose vorläufig unterlassen werden musste. Nach orientierenden Vorversuchen ist indessen der Temperatureinfluss auf die Reaktion bei Kupferseide und mercerisierten Fasern ähnlich wie bei natürlichen Fasern.

Auf Grund dieser Feststellungen kann die Umsetzung nicht gemäss der ersten Möglichkeit in Tabelle 1 erfolgen. Die Beobachtungen werden nur verständlich, wenn man annimmt, dass *die röntgenographisch nachgewiesenen Phasen mit konstanter Zusammensetzung von Phasen variabler Zusammensetzung begleitet sind.* Nach Tabelle 1 kommen für die Phasen variabler Zusammensetzung Oberflächenphasen, flüssige Phasen oder feste Phasen in Betracht.

Die Oberflächenphasen können durch Adsorptionsgleichgewichte[2]) oder Oberflächengleichgewichte im Sinne von LANGMUIR[3]) zustande

[1]) Die Versuche zur Prüfung des Temperatureinflusses sind in der Weise ausgeführt worden, dass die Ausgangsfasern jeweils in Natronlauge entsprechender Temperatur eingetragen wurden. Versuche, bei denen die Fasern bei einer bestimmten Temperatur umgesetzt und in derselben Lösung auf eine andere Temperatur gebracht wurden, sind noch nicht durchgeführt worden. Es ist möglich, dass sich unter diesen Bedingungen die Verhältnisse etwas verschieben. Das Verhältnis $H_2O:NaOH$ im Bodenkörper ist von der Temperatur nahezu unabhängig. Diese Konstanz dürfte indessen nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen gelten, da aus noch nicht abgeschlossenen Versuchen hervorgeht, dass bei konstanter *NaOH*-Konzentration (18 Gewichtsproz.) mit steigender Temperatur zwischen 60° bis 80° die wasserhaltige *Na*-Cell I teilweise in die wasserfreie bzw. wasserarme *Na*-Cell III und bei sinkender Temperatur unterhalb 0° bis — 4° *Na*-Cell I in *Na*-Cell II übergeht.

[2]) Vgl. die Literaturzusammenstellung, Anm. 2 in Mitteilung I. [3]) I. LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **38**, 2221. 1916; **39**, 1848. 1917; **40**, 361. 1918 und im besonderen P. PAWLOW, Koll. Z. **44**, 44. 1928; S. LIEPATOFF, Z. anorg. Ch. **192**, 383. 1930.

kommen. Flüssige Phasen können auftreten, wenn die Reaktionsprodukte der Cellulose mit *NaOH* und Wasser innerhalb der Membrankammern in Lösung gehen. Als feste Phasen variabler Zusammensetzung kommen Mischkristalle[1]) und feste Lösungen in Betracht.

Nimmt man an, dass die gemäss den beiden oft diskutierten Möglichkeiten für die Reaktion zwischen Cellulose und Natronlauge

$$C_6H_{10}O_5 + NaOH = C_6H_9O_5Na + H_2O$$
$$C_6H_{10}O_5 + NaOH = C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$$

entstehenden salzartigen Reaktionsprodukte der Cellulose in Lösung in Ionen dissoziieren, und dass das Cellulose enthaltende Ion nicht durch die Membran diffundieren kann, so würde das die Reaktion in diesem Falle beherrschende Gleichgewicht den Charakter eines DONNAN-Gleichgewichts haben[2]). Das gleiche gilt für den Fall, dass die in Form einer Oberflächenphase vorliegende Alkalicellulose Ionen an die Lösung abgibt[3]) (weitere Einzelheiten vgl. S. 202).

Da Oberflächenphasen und flüssige Phasen praktisch immer der röntgenographischen Erkennung entgehen, so muss man immer auf die Anwesenheit derartiger Phasen schliessen, wenn bei wesentlichem Umsatz im Röntgenbild keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsmaterial zu beobachten ist.

Unter diesen Umständen ergibt sich das folgende Bild für die Umsetzung zwischen Cellulose und Natronlauge. Dabei werden die Beobachtungen an Kunstfasern und mercerisierten Fasern (Hydratcellulose) gemeinsam mit denen an natürlichen Fasern besprochen, trotzdem wir uns bewusst sind, dass sich die phasentheoretischen Aussagen nur auf die Versuchsbedingungen beziehen können, für die Reversibilität der Vorgänge nachgewiesen worden ist.

a) Die *NaOH*-Aufnahme. Im ansteigenden Ast der Kurve der *NaOH*-Aufnahme für *mercerisierte Cellulose* (II in Fig. 1), in dem zwischen 0 und etwa 8% *NaOH* im Röntgenbild nur Hydratcellulose erkennbar ist, erfolgt der Umsatz gemäss einer Oberflächenreaktion[4]). Zwischen 9 bis etwa 12·5% *NaOH* reagieren die Cellulose-

---

[1]) Da nach den röntgenographischen Befunden Mischkristallbildung nicht in Frage kommt, wird von der Behandlung dieser Möglichkeit abgesehen. [2]) S. M. NEALE, J. Text. Inst. **20**, 373. 1929; **21**, 225. 1930; **22**, 320. 1931; SHIRLEY, Inst. Mem. 8, 87. 1929; Soc. Chem. Ind. **50**, 217. 1931. [3]) Vgl. dazu J. R. KATZ in HESS, Chemie der Cellulose, 1928, S. 713ff. und PAULI-VALKO, Elektrochemie der Kolloide, 1929, S. 435ff. [4]) Bei Hydratcellulose nimmt der ansteigende Ast der Kurve für die *NaOH*-Aufnahme tatsächlich den für eine

micelle unter Bildung von *Na*-Cell I durch (Mischdiagramm Cellulose und *Na*-Cell I), so dass bei etwa 12·5% *NaOH* keine Cellulose röntgenographisch mehr erkennbar ist. Oberhalb 12·5% *NaOH* bis 26% *NaOH* ist keine weitere Änderung im Röntgendiagramm erkennbar. In diesem Bereich spielen sich demnach alle weiteren Veränderungen des Bodenkörpers an der Kristallitoberfläche ab. Das gilt in erster Linie für die Wasseraufnahme (vgl. S. 198) sowie auch für die Umwandlung von *Na*-Cell I in *Na*-Cell II. Zwischen 26 und 28 Gewichtsproz. *NaOH* ist diese Umwandlung so weit fortgeschritten, dass auch das Innere des Micells erfasst wird, so dass im Röntgendiagramm die Interferenzen von *Na*-Cell II neben denen von *Na*-Cell I auftreten. Von 28% *NaOH* ab ist keine *Na*-Cell I mehr nachweisbar; die Umwandlung *Na*-Cell I → *Na*-Cell II ist praktisch vollständig.

Von 28 Gewichtsproz. *NaOH* ab bleibt das Röntgenbild unverändert, so dass auch hier weitere Verschiebungen in der Zusammensetzung des Bodenkörpers nur durch Veränderung der Kristallitoberfläche bedingt sind.

Versucht man den röntgenographisch nachweisbaren Verbindungen Äquivalenzverhältnisse zuzuweisen, so ergibt sich aus den analytischen Bestimmungen in erster Annäherung für *Na*-Cell I $1 Na : 1 C_6$. Schwieriger ist diese Frage für *Na*-Cell II zu entscheiden, weil die Werte für die *NaOH*-Aufnahme je 1 C_6 in dem Gebiete, in dem *Na*-Cell II röntgenographisch nachweisbar ist, kein stöchiometrisches Verhältnis ergeben (vgl. dazu die Ausführungen bei natürlicher Cellulose).

Bei *natürlicher Cellulose* liegen die Verhältnisse analog, unterscheiden sich indessen in einigen nicht unwesentlichen Punkten. Zunächst verläuft der ansteigende Kurventeil nicht so wie es für eine Oberflächenreaktion im Sinne von LANGMUIR erwartet werden müsste, denn er ist gegen die Abszisse konvex gekrümmt[1]). Ausserdem sind die für die Umwandlung des Bodenkörpers charakteristischen Konzentrationsgrenzen verschoben. So liegt z. B. der Übergang von *Na*-Cell I in *Na*-Cell II schon bei 19 bis 21 Gewichtsproz. *NaOH*.

Die Ermittlung der Äquivalenz für *Na*-Cell I erscheint bei der Aufnahmekurve von natürlicher Cellulose (I in Fig. 1) einfacher, weil

---

Oberflächenreaktion nach LANGMUIR zu erwartenden Verlauf; vgl demgegenüber die Verhältnisse bei natürlicher Cellulose.

[1]) Über eine Erklärung dieses Kurvenverlaufs vgl. K. HESS, Chemie der Cellulose S. 279 und ebenso H. MARK, Physik und Chemie der Cellulose S. 214.

diese Kurve einen Knickpunkt besitzt (12·5 Gewichtsproz. $NaOH$), dem ein horizontales Kurvenstück folgt, das der Äquivalenz $1 Na : 1 C_6$ entspricht. Demgegenüber muss aber besonders hervorgehoben werden, dass auf diesem horizontalen Kurvenstück sich die röntgenographisch nachweisbare Umwandlung von *Na*-Cell I in *Na*-Cell II vollzieht und der Kurvenverlauf nicht reversibel ist, so dass das aus der Aufnahmekurve hervorgehende Äquivalenzverhältnis $1 Na : 1 C_6$ bei natürlicher Cellulose keineswegs sicherer ist als das aus der Hydratcellulose gefolgerte. Mit Sicherheit geht aber aus der Aufnahmekurve für natürliche Cellulose hervor, dass für die Bildung von *Na*-Cell II nicht mehr $NaOH / 1 C_6$ erforderlich ist als für die Bildung von *Na*-Cell I.

Bei der Bildung von Estern der Cellulose tritt das Röntgendiagramm des Reaktionsproduktes erst auf, wenn 45 bis 70 % Reaktionsendprodukt im Bodenkörper anwesend sind[1]). Aus dem Punkt der *NaOH*-Aufnahme, bei dem das Röntgenbild von *Na*-Cell I zuerst auftritt, ergibt sich dann ein Umsatz von 0·5 bis 0·6 Mol $NaOH / 1 C_6$, woraus entsprechend der angegebenen Regel für *Na*-Cell I aus Hydratcellulose ebenfalls eine Äquivalenz von $1 Na / 1 C_6$ gefolgert werden kann.

Wendet man die Regel auf den Punkt der *NaOH*-Kurve an, bei dem die Interferenzen der *Na*-Cell II erstmalig beobachtet werden (entsprechend einer Alkaliaufnahme von 1·25 Mol $NaOH / 1 C_6$; 26 Gewichtsproz. $NaOH$), so kommt man bei Hydratcellulose zu einer Äquivalenz von 1·5 bis 2 Mol $NaOH / 1 C_6$. Der Widerspruch zwischen diesem Wert und dem oben ermittelten kann durch die Annahme gedeutet werden, dass Oberfläche und Inneres der Volumenphase verschiedene Zusammensetzung besitzen, und die erhaltenen Äquivalenzzahlen nur Mittelwerte der an der Micelloberfläche und im Innern bestehenden Äquivalenzverhältnisse darstellen. Der sich ergebende scheinbare Unterschied in der Zusammensetzung der *Na*-Cell II aus natürlicher Cellulose und Hydratcellulose würde dann durch eine verschiedene Zusammensetzung der Oberflächenphase bei gleicher Zusammensetzung der Volumenphase zustande kommen.

b) Die Wasseraufnahme. Diese durchläuft sowohl bei natürlicher Cellulose als auch bei Hydratcellulose ein ausgesprochenes Maximum.

Bei Hydratcellulose liegt das Maximum um etwa 6 Gewichtsproz. $NaOH$ unterhalb der Konzentration, bei der die Interferenzen der Hydratcellulose völlig verschwunden sind (12 bis 13 Gewichtsproz. $NaOH$). Bei natürlichen Fasern fällt das Maximum etwa mit dem Punkt zusammen, bei dem die Celluloseinterferenzen gerade nicht mehr zu beobachten sind.

---

[1]) K. Hess und C. Trogus, Z. physikal. Ch. (B) 15, 216. 1931.

Da die Wasseraufnahme bei Hydratcellulose in einem Konzentrationsgebiet, in dem die $NaOH$-Aufnahme noch steigt, bereits stark sinkt, und ausserdem das Maximum bei einer $NaOH$-Konzentration auftritt, in dem röntgenographisch noch keine Na-Cell I nachweisbar ist, kann bei Hydratcellulose nicht die ganze Menge des aufgenommenen Wassers zur Bildung der wasserhaltigen Na-Cell I verbraucht werden.

Zu der gleichen Folgerung kommt man für die Wasseraufnahme bei natürlichen Fasern, denn, würde die gesamte von natürlicher Cellulose zwischen 0 bis 12 Gewichtsproz. $NaOH$ aufgenommene Wassermenge zum Aufbau der wasserhaltigen Na-Cell I verbraucht, so müsste das Verhältnis $H_2O:NaOH$ bis zum Maximum der Wasseraufnahme konstant sein. Aus Fig. 4 geht aber hervor, dass mit steigender $NaOH$-Konzentration dieses Verhältnis bei natürlicher Cellulose ebenso wie bei Hydratcellulose stark sinkt. Im ansteigenden Ast der Wasserkurve äussern sich demnach mindestens zwei Vorgänge.

Es liegt nahe anzunehmen, dass das neben dem Kristallwasser gebundene Wasser identisch mit dem von der Cellulose selbst aufgenommenen Wasser ist, das sich bei Abwesenheit von $NaOH$ mit Hilfe der Neutralsalzmethode in den Fasern nachweisen lässt (etwa $1 H_2O/1 C_6$; vgl. Ordinate von Kurve III, IV und V in Fig. 1, bei der die $NaOH$-Konzentration Null ist).

Nimmt man an, dass das so gebundene Wasser die Micelloberfläche bedeckt und beim Umsatz der Cellulose mit $NaOH$ nach Massgabe der $NaOH$-Konzentration durch $NaOH$ ersetzt wird, dann entspricht das experimentell gefundene Verhältnis $H_2O/NaOH$ nicht der Zusammensetzung der röntgenographisch definierten Verbindung Na-Cell I, sondern enthält noch den Betrag an Wasser, der von der $NaOH$-freien Oberfläche der Cellulosemicelle gebunden wird.

Daraus ergibt sich zunächst, dass das Verhältnis $H_2O:NaOH$, das der Bildung von Natroncellulose entspricht, nicht, wie es aus Fig. 4 hervorgehen könnte, von ∞ bis auf einen endlichen kleinen Wert sinkt, sondern zwischen endlichen Werten schwankt. Eine Korrektur im Sinne der obigen Annahme führt indessen nicht zu der bei natürlicher Cellulose zu erwartenden Konstanz des Verhältnisses.

Der absinkende Ast der Wasserkurve erstreckt sich praktisch über den gesamten Bereich des horizontalen Kurvenastes der $NaOH$-Kurve. Berücksichtigt man, dass Na-Cell II kein Kristallwasser[1])

[1]) Ein geringer Kristallwassergehalt von Na-Cell II ist übrigens auf Grund der analytischen Ergebnisse nicht sicher auszuschliessen.

enthält, so ist der absinkende Ast der Wasserkurve dadurch erklärbar, dass im flachen Stück der *NaOH*-Kurve die kein Kristallwasser enthaltende *Na*-Cell II auch schon unterhalb der *NaOH*-Konzentration vorliegt, bei der sie im Röntgenbild erkennbar ist. Der absinkende Ast der Wasserkurve ist unter diesen Verhältnissen der Ausdruck für das Mischungsverhältnis Kristallwasser enthaltender *Na*-Cell I und kristallwasserfreier (bzw. kristallwasserarmer) *Na*-Cell II.

Unter diesen Umständen muss man vorläufig noch davon absehen, aus der experimentell ermittelten Wasseraufnahme die Zahl der im Gitter der *Na*-Cell I gebundenen H_2O-Moleküle abzuleiten. Sie liegt wahrscheinlich nach Fig. 4 zwischen 4 bis 8 Mol H_2O je 1 Mol C_6.

c) Empirische Beziehung zwischen Konzentration der Natronlauge, *NaOH*- und Wasseraufahme. Während sich für den Verlauf der *NaOH*-Aufnahme bei natürlicher Cellulose keine einfache Beziehung finden lässt, kann die *NaOH*-Aufnahme (P) bei Hydratcellulose durch folgende Beziehungen wiedergegeben werden.

$$P_{c = 0-12\,\text{Gew.}\%} = 0{\cdot}11 \cdot c^{0{\cdot}83} \tag{1}$$

$$P_{c = >12\,\text{Gew.}\%} = 0{\cdot}31 \cdot c^{0{\cdot}421}. \tag{2}$$

Tabelle 2.

NaOH %	*NaOH*-Aufnahme berechnet	*NaOH*-Aufnahme gefunden
2	0·20	0·21
4	0·35	0·36
8	0·62	0·64
10	0·74	0·76
12	0·87	0·87
14	0·94	0·94
16	0·99	0·99
18	1·05	1·02
20	1·09	1·06
24	1·18	1·16
28	1·26	1·26
32	1·43	1·41

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass die so berechneten Aufnahmewerte mit den gefundenen Werten übereinstimmen.

Die Abhängigkeit des Verhältnisses $H_2O/NaOH$ lässt sich bei natürlicher Cellulose durch die beiden Funktionen

$$c \cdot \frac{b}{P} = 166{\cdot}4 \tag{3}$$

$$c^{3/2} \cdot \frac{b}{P} = 600 \tag{4}$$

wiedergeben.

Dabei bedeutet c die Konzentration der Natronlauge in Mol $NaOH$/Mol H_2O, b die scheinbare Wasseraufnahme (vgl. S. 193) und P die charakteristische $NaOH$-Aufnahme (vgl. S. 193). Gleichung (3) gilt von 0 bis 16 Gewichtsproz. $NaOH$, Gleichung (4) über 16 Gewichtsproz. $NaOH$. Setzt man für c Gewichtsprozent $NaOH$, so wird die Konstante in (3) 75, in (4) 271.

Die Beziehungen sind bisher nur für Ramie und Kupferseide geprüft. Bestätigen sie sich auch für andere Faserarten, so kommt ihnen eine erhebliche methodische Bedeutung zu, da sie die Ermittlung der Zusammensetzung der Alkalicellulose wesentlich zu vereinfachen gestatten. Zur Bestimmung von P und b genügt es, die einfach zu bestimmende scheinbare $NaOH$-Aufnahme (B) zu ermitteln.

Dann ist

$$\text{für } c \leqq 16 \text{ Gewichtsproz. } P = B \cdot \frac{4000}{4000 - 18 \cdot 75\,(1 - c)},$$

$$\text{für } c \geqq 16 \text{ Gewichtsproz. } P = B \cdot \frac{40000 \cdot c^{1/2}}{40000 \cdot c^{1/2} - 18 \cdot 271\,(1 - c)^{3/2}};$$

b ergibt sich durch Einsetzen von P in Gleichung (3) oder (4).

d) Über die Natur der Phasen variabler Zusammensetzung. Da nach den vorangehenden Ausführungen bei der Reaktion zwischen Natronlauge und Cellulose neben Phasen konstanter Zusammensetzung nachweislich Phasen variabler Zusammensetzung den Vorgang der heterogenen Umsetzung überlagern, wird im nachfolgenden untersucht, inwieweit man experimentell eine Entscheidung über die Art der Phasen variabler Zusammensetzung herbeiführen kann.

Neben der Möglichkeit von Adsorptionsgleichgewichten ($Na^{\cdot}$- und OH'-Ionen von der Celluloseoberfläche gleichstark gebunden) muss berücksichtigt werden, dass die entstandenen Verbindungen (vgl. S. 196) gemäss den Gleichungen (1) und (2) in Ionen zerfallen können:

$$(C_6)_x H_x + xNa^{\cdot} + xOH' = (C_6)_x^{(-)x} + xNa^{\cdot} + xH_2O \qquad (1)$$

$$(C_6)_x + xNa^{\cdot} + xOH' = (C_6Na)_x^{(+)x} + xOH', \qquad (2)$$

so dass unter den gegebenen Verhältnissen den die Phasen variabler Zusammensetzung bedingenden Gleichgewichten der Charakter von Donnan-Gleichgewichten zukommen kann.

A. Zur Frage der Adsorption.

Obwohl die Alkaliaufnahme gemäss den Gleichungen (1) und (2) auf S. 200 durch Adsorptionsisothermen wiedergegeben werden kann, folgt der Verlauf der mit der Alkaliaufnahme gekoppelten Wasser-

aufnahme keinem Adsorptionsgesetz[1]) (steigende H_2O-Aufnahme bei sinkender H_2O-Konzentration in der flüssigen Phase!).

Da die Dissoziationsfähigkeit der entstandenen Verbindungen in Ionen nach den Untersuchungen an der Kupferalkalicellulose[2]) sehr wahrscheinlich ist, wird im Folgenden die Frage diskutiert, inwieweit in dem vorliegenden System ein DONNAN-Gleichgewicht nachgewiesen werden kann.

B. Zur Frage des DONNAN-Gleichgewichtes.

Gemäss Tabelle 1 auf S. 192 können mit der flüssigen Aussenphase als Innenphase entweder eine feste Phase (Fall 1, quasi homogenes Gleichgewicht), eine flüssige Phase (Fall 2 und 4, echtes DONNAN-Gleichgewicht) oder eine Oberflächenphase (Fall 3, 4 und 5, Oberflächengleichgewicht) im DONNAN-Gleichgewicht stehen. Neben diesen Innenphasen sind bei Fall 1, 2 und 4 noch je eine zweite feste Phase und im Fall 3 und 5 noch zwei feste Phasen anwesend (in Fall 5 ausserdem noch eine Oberflächenphase[3])), die am DONNAN-Gleichgewicht nicht beteiligt sind[4]).

Diese begleitenden Phasen können aus Cellulose, Cellulose—H_2O, Cellulose—$NaOH$ und schliesslich aus Cellulose—$NaOH$—H_2O bestehen. Obwohl aus röntgenographischen Gründen zwei feste Innenphasen angenommen werden müssen und daher nur Fall 1 oder 3 der Tabelle 1 in Frage kommen kann, werden im folgenden auch noch die anderen Fälle diskutiert, da offenbar ein grösseres allgemeines Interesse[5]) für die aufgeworfene Frage besteht.

---

[1]) Vgl. dazu aber D. VAN DER WANT (Chem. Weekbl. **28**, 507. 1931), der auf Grund von Messungen der $NaOH$- und Wasseraufnahme bei hoher $NaOH$-Konzentration zu der Folgerung kommt, dass sowohl $NaOH$ als auch H_2O gemäss einer Adsorptionsisotherme aufgenommen werden. Der Irrtum ist darauf zurückzuführen, dass bei dieser Untersuchung die niederen $NaOH$-Konzentrationen unberücksichtigt blieben. [2]) K. HESS und E. MESSMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 834. 1921; E. MESSMER, Z. physikal. Ch. **126**, 369. 1927. [3]) Die besonders durch Fall 4 und 5 der Tabelle 1 gegebenen Möglichkeiten, dass *mehrere* Innenphasen variable Zusammensetzung haben, lassen sich auf Grund der Versuchsergebnisse nicht rechnerisch behandeln. Da die Deutung der Reaktion schon bei Annahme *einer* Phase variabler Zusammensetzung gelingt, kann auf die Diskussion dieser komplizierten Fälle verzichtet werden. [4]) Weitere Einzelheiten, namentlich in bezug auf eine ausführlichere Systematisierung der möglichen Fälle, vgl. die Diss. SCHWARZKOPF, Deutsche T. H., Prag 1932. [5]) Man vgl. dazu die Untersuchungen von H. R. PROCTER und J. A. WILSON (J. Am. chem. Soc. **105**, 333. 1914; **109**, 307. 1916) über die Einwirkung von Elektrolytlösungen auf Hautsubstanz, die von S. M. NEALE über

Unter I werden die Fälle behandelt, bei denen die Begleitphase Cellulose, unter II die Fälle, bei denen die Begleitphase eine Celluloseverbindung ist.

I. Cellulose als Begleitphase.

Zwischen den Konzentrationen der $Na^{\cdot}$- und OH'-Ionen in Aussen- und Innenphase gilt gemäss der DONNAN-Beziehung[1])

$$(Na)_i \cdot (OH)_i = (Na)_a \cdot (OH)_a. \qquad (1)$$

Für die Prüfung dieser Gleichung besteht die Unsicherheit, dass die Grösse $(OH)_i$ nicht experimentell bestimmbar ist und nur dadurch errechnet werden kann, dass für die als schwache Säure aufgefasste Cellulose eine nur unsicher schätzbare Dissoziationskonstante angenommen werden muss. Das Vorliegen eines Membrangleichgewichts soll daher an Hand des in der I. Mitteilung gegebenen Versuchsmaterials über die Verteilung von $NaOH$ bei Gegenwart von $NaCl$ geprüft werden, denn wenn für $Na^{\cdot}$ und OH' eine DONNAN-Verteilung zutrifft, dann muss sie auch für $Na^{\cdot}$ und Cl' zutreffen:

$$(Na)_i \cdot (Cl)_i = (Na)_a \cdot (Cl)_a. \qquad (2)$$

In dieser Gleichung sind alle Grössen experimentell bestimmbar. Gemäss der Ableitung der DONNAN-Gleichung sind darin alle Konzentrationen in Mol/Volumeneinheit bzw. in g/Volumeneinheit anzugeben.

Da die Bestimmung des Volumens des Bodenkörpers meist umständlich ist, wird vielfach die Konzentration in gIon/g Lösungsmittel angegeben. Dies ist aber nur unter folgenden Bedingungen zulässig:

1. Die DONNAN-Aussenphase und die DONNAN-Innenphase sind verdünnte Lösungen. In diesem Falle entspricht das Volumen des Lösungsmittels (bei Wasser das Gewicht) dem Volumen der Lösung.
2. Wenn beide Phasen konzentriert sind, darf der Konzentrationsunterschied nur gering sein.
3. Beim Vergleich einer flüssigen Phase mit einer festen Innenphase muss die Konzentration auf die Volumeneinheit bezogen werden, wenn die Dichte beider Phasen verschieden ist.
4. Die DONNAN-Innenphase muss in bezug auf Cellulose verdünnt sein[2]).

---

die Einwirkung von Basen auf Cellulosefasern (vgl. Anm. 2, S. 196) sowie schliesslich die Untersuchungen von E. ELÖD und E. SILVA (Z. physikal. Ch. **137**, 142. 1928) über Beiz- und Färbevorgänge.

[1]) Die Aktivitätskoeffizienten bleiben ausser Betracht, da in erster Annäherung Gleichheit für die Produkte dieser Koeffizienten angenommen werden kann.
[2]) Dies ist gelegentlich nicht beachtet worden. So gibt NEALE, der das Alkalicellulosegel als einzige Phase auffasst, die Konzentration in Mol Ion/g H_2O an, obwohl das Gel 20 bis 25% Cellulose enthält.

Infolge der Mehrphasigkeit des Gels ist die DONNAN-Innenphase an Cellulose verdünnt, wenn ein erheblicher Teil der Cellulose in festem Zustande vorliegt, sodass bei der Diskussion der Fälle Ia (Fall 2 und 3 der Tabelle 1) die Konzentrationsangabe in gIon/g H_2O erfolgen kann. Im Falle Ib (Fall 1 in Tabelle 1) sollte dagegen die Konzentration in g/Volumeneinheit angegeben werden.

α) DONNAN-Phase flüssig oder Oberflächenphase. Es gelingt durch Abpressen nicht, die Innenphasen vollständig von den Aussenphasen abzutrennen. Das Pressgut besteht daher immer aus anhaftender Natronlauge (DONNAN-Aussenphase), DONNAN-Innenphase und Begleitphase (Cellulose). Der *Na*- bzw. *Cl*-Gehalt des Pressgutes setzt sich daher aus dem Gehalt der anhaftenden DONNAN-Aussenphase und dem der DONNAN-Innenphase an diesen Stoffen zusammen. Für einen beliebigen Abpressgrad ($W \geqq x$) gelten daher die Gleichungen

$$Na = (Na)_i x + (Na)_a (W - x), \tag{3}$$

$$Cl = (Cl)_i x + (Cl)_a (W - x). \tag{4}$$

Dabei bedeutet x die Wassermenge der DONNAN-Innenphase in Gramm, W die Gesamtmenge Wasser im Pressgut in Gramm, Na bzw. Cl die Gesamtmenge an $Na^{\cdot}$ bzw. Cl' in gIon im Pressgut, $(Na)_i$ bzw. $(Cl)_i$ die Konzentration der Ionen der Innenphase in gIon/g Wasser, $(Na)_a$ bzw. $(Cl)_a$ entsprechend die Ionenkonzentration der Aussenphase.

Aus Gleichung (2), (3) und (4) ist x [und ebenso $(Na)_i$ und $(Cl)_i$] eindeutig bestimmt[1]), wenn die experimentell bestimmbaren Grössen Na, Cl, $(Na)_a$ und $(Cl)_a$ bekannt sind. Die auf Grund der nachfolgenden Ableitung durchgeführte Rechnung ergibt für

$$x = \frac{b \cdot B}{B - (Na)_a \cdot b}, \tag{5}$$

wobei $B = Na - (Na)_a \cdot W$ und $b = W - Cl/(Cl)_a$ ist. B ist dabei die in der I. Mitteilung bestimmte scheinbare *Na*-Aufnahme, b die scheinbare Wasseraufnahme (vgl. dazu Fig. 2).

Ableitung.

Nach (3) $\quad (Na)_i \cdot x - (Na)_a \cdot x = Na - (Na)_a \cdot W = B. \quad (6)$

Nach (4) $\quad Cl - (Cl)_a \cdot W = (Cl)_i \cdot x - (Cl)_a \cdot x.$

$$x - \frac{(Cl)_i}{(Cl)_a} \cdot x = W - \frac{Cl}{(Cl)_a} = b. \tag{7}$$

---

[1]) Vgl. S. 207/208.

Aus Gleichung (2), (6) und (7) ergibt sich

$$(Na)_a \frac{(Cl)_a}{(Cl)_i} x - (Na)_a x = B$$

$$(Na)_a \frac{x^2}{x - b} - (Na)_a x = B$$

und daraus (5).

Nur bei dem (5) genügenden Wassergehalt x besteht das Pressgut aus der DONNAN-Innenphase und Cellulose, so dass Na/H_2O bzw. Cl/H_2O die Konzentrationen der DONNAN-Innenphase wiedergeben.

Berücksichtigt man diese Forderung nicht und untersucht das Pressgut bei beliebigem Pressgrade so, als ob es nur die DONNAN-Innenphase neben Cellulose enthält, so findet man bei verhältnismässig kleinen Pressgraden (also grossen Quellgraden, $W \gg x$) eine scheinbare Gültigkeit der DONNAN-Gleichung, die in folgender Weise lediglich aus arithmetischen Gründen zustande kommt. Durch Multiplikation von (6) und (7) und Division durch W^2 ergibt sich

$$\frac{Na}{W} \cdot \frac{Cl}{W} = \left((Na)_a + \frac{B}{W}\right)(Cl)_a \left(1 - \frac{b}{W}\right). \tag{8}$$

Da gemäss der Voraussetzung $Na/W = (Na)_i$ bzw. $Cl/W = (Cl)_i$ ist, geht (8) über in (9).

$$(Na)_i \cdot (Cl)_i = \left((Na)_a + \frac{B}{W}\right) \cdot (Cl)_a \cdot \left(1 - \frac{b}{W}\right). \tag{9}$$

Ist $W \gg B$ und $W \gg b$, so nähern sich die Glieder B/W und b/W dem Wert Null und damit geht (9) über in (10).

$$(Na)_i \cdot (Cl)_i \sim (Na)_a \cdot (Cl)_a. \tag{10}$$

Diese Folgerung wird durch die in Tabelle 3 und 4 für natürliche Ramie und Hydratcellulose (Kupferseide) erhaltenen Versuchsergebnisse bestätigt.

Bei Pressgraden, die grösser als x sind, aber in der Nähe von x liegen, müssten sich die bei $W \gg B$ bzw. b wegfallenden Glieder in Gleichung (9) bemerkbar machen, so dass an Hand der Gesamtanalyse des Pressgutes Ungültigkeit der DONNAN-Gleichung gefunden wird.

Gelingt es experimentell, die Fasermasse so weit auszupressen, dass $W < x$ ist, so muss beim Vorliegen eines DONNAN-Gleichgewichts im Punkt $W = x$ die Konzentration der Presslauge an $Na^{\cdot}$ abnehmen[1]).

---

[1]) Dabei wird angenommen, dass das an Cellulose gebundene Na nicht durch Auspressen entfernbar ist (vgl. aber S. 208).

Tabelle 3. Membrangleichgewicht nach DONNAN bei natürlicher Ramie[1]) (20·5° C).

Lösung Gewichtsproz. $NaOH$	$\frac{(Na)_a \cdot (Cl)_a}{10^{-5}}$	$\frac{(Na)_i \cdot (Cl)_i}{10^{-5}}$	$\frac{(Na)_a \cdot (OH)_a}{10^{-4}}$	$\frac{(OH)_i}{10^{-3}}$	$\frac{Na}{1\ C_6}$
1·70	**8·90**	**8·86**	1·195	7·678	0·049
3·99	**16·26**	**17·32**	5·018	17·39	0·162
7·07	**25·25**	**26·36**	14·654	31·80	0·236
8·89	**33·13**	**34·90**	23·531	39·92	0·464
9·72	**33·28**	**34·64**	27·974	44·06	0·574
12·04	**50·25**	**48·72**	44·882	57·10	0·861
13·78	**51·11**	**52·24**	59·849	67·12	1·00
14·21	**55·78**	**56·65**	63·994	69·00	0·982
17·61	**74·29**	**76·11**	105·06	89·64	1·161
19·45	**86·98**	**88·20**	133·62	102·72	1·080
21·36	**102·33**	**106·28**	169·01	116·44	1·23
23·78	**99·11**	**102·23**	209·34	132·72	1·307
26·30	**133·90**	**136·30**	289·92	153·00	1·434
28·53	**145·56**	**148·97**	358·50	169·84	1·540
37·20	**196·23**	**202·06**	771·70	254·10	1·880
39·86	**189·04**	**195·56**	961·62	285·87	2·262
40·42	**254·39**	**271·53**	1028·50	294·68	2·802

Tabelle 4. Membrangleichgewicht nach DONNAN bei Kupferseide (Hydratcellulose) (20·5° C).

Lösung Gewichtsproz. $NaOH$	$\frac{(Na)_a \cdot (Cl)_a}{10^{-5}}$	$\frac{(Na)_i \cdot (Cl)_i}{10^{-5}}$	$\frac{(Na)_a \cdot (OH)_a}{10^{-4}}$	$\frac{(OH)_i}{10^{-3}}$	$\frac{Na}{1\ C_6}$
1·41	**8·110**	**10·20**	0·981	5·27	0·21
3·68	**15·01**	**16·11**	4·266	14·13	0·38
5·38	**19·65**	**20·70**	8·528	22·03	0·51
6·84	**23·95**	**27·87**	13·49	30·66	0·64
8·54	**34·21**	**35·16**	21·78	39·58	0·89
11·75	**41·09**	**42·13**	41·53	54·76	0·97
15·02	**55·13**	**55·44**	72·60	73·69	1·04
14·96	**52·99**	**53·52**	71·19	73·07	1·01
17·96	**77·50**	**77·97**	110·41	92·01	1·05
21·21	**93·46**	**95·21**	166·92	113·83	1·24
28·48	**138·17**	**147·17**	357·12	166·16	1·76
32·51	**184·34**	**199·85**	523·03	201·10	2·19

Im Falle eines DONNAN-Gleichgewichts sind also mit zunehmendem Abpressgrad folgende Erscheinungen zu erwarten:

[1]) Schon aus der scheinbaren Gültigkeit der DONNAN-Regel bei natürlichen Cellulosefasern, für die die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Regel nicht gegeben sind (vgl. S. 189), geht hervor, dass dieser Übereinstimmung nur eine formale Bedeutung zukommen kann.

Bei $W \gg x$: scheinbare Gültigkeit der DONNAN-Beziehung, wenn man für $(Na)_i$ bzw. $(Cl)_i$, Na/W bzw. Cl/W setzt, wobei $Na_{\text{Presslauge}} = (Na)_a$, $Cl_{\text{Presslauge}} = (Cl)_a$.

Nähert sich W dem Wert von x, bleibt dabei aber grösser als x, so folgt Ungültigkeit der DONNAN-Gleichung, wenn man für $(Na)_i$ bzw. $(Cl)_i$ Na/H_2O bzw. Cl/H_2O setzt, wobei auch wieder $Na_{\text{Presslauge}} = (Na)_a$, $Cl_{\text{Presslauge}} = (Cl)_a$.

Bei $W = x$: strenge Gültigkeit der DONNAN-Gleichung.

Bei $W < x$: Abnahme der Konzentration von $Na^{\cdot}$ und Cl' in der ausgepressten Lauge nach Massgabe der DONNAN-Gleichung; $Na_{\text{Presslauge}}$ verschieden von $(Na)_a$ und $Cl_{\text{Presslauge}}$ verschieden von $(Cl)_a$.

Wird eine dieser Erscheinungen nicht beobachtet, so muss ein DONNAN-Gleichgewicht grundsätzlich ausscheiden.

Prüft man dementsprechend das Versuchsmaterial, so ergibt sich z. B. für ein Pressgut bei Verwendung von 11·4 Gewichtsproz. $NaOH$ $x = 201·3$, $(Na)_a = 0·08676$, $(Cl)_a = 0·0143$, $(Na)_i = 0·1360$ und $(Cl)_i = 0·00913$. Bei maximalem Abpressgrad enthielt das Pressgut noch $W = 134·1$ g H_2O. Die Konzentration der Presslauge an $Na^{\cdot}$ und Cl' wird dabei für alle Pressgrade zu 11·3 bis 11·4% $NaOH$ bzw. 2·04 bis 2·02% $NaCl$ gefunden[1]). Da also beim Unterschreiten des x-Wertes keine Konzentrationsverschiebung der Presslauge beobachtet wird, scheidet ein DONNAN-Gleichgewicht für die Konzentration 11·4 Gewichtsproz. $NaOH$ aus.

Besonders übersichtlich ist die *geometrische* Darstellung der Verhältnisse, auf deren Wiedergabe nicht verzichtet werden soll, weil sich in dieser Weise die unter β (S. 208) und unter II (S. 210) behandelten Fälle besonders einfach diskutieren lassen. Trägt man, wie in der I. Mitteilung angegeben, auf der Ordinate Na bzw. Cl und auf der Abszisse W auf (Fig. 2, S. 192), so entspricht die Gerade I Gleichung (3) und II Gleichung (4) (S. 204). Der Ordinatenabschnitt von I entspricht B (scheinbare Na-Aufnahme), der Abszissenabschnitt von II b (scheinbare Wasseraufnahme). Die Richtungstangenten von I und II stellen die Konzentrationen von $Na^{\cdot}$ bzw. Cl' in der Aussenphase dar.

---

[1]) Gegenüber den in der I. Mitteilung beschriebenen Versuchen sei ergänzend darauf hingewiesen, dass bei den Abpressversuchen tatsächlich Flüssigkeit aus dem Faserinnern ausgepresst wird und nicht etwa nur zwischen den Fasern haftende Aussenflüssigkeit, denn aus mikroskopischen Messungen an Einzelfasern geht hervor, dass der Faserdurchmesser bei Abpressdrucken von 350 Atm. (es wurde bis etwa 500 Atm. abgepresst) etwa auf die Hälfte des Durchmessers der im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase stehenden Fasern zurückgeht (gemessen bei Vermeidung von Verdunstung).

Liegt ein DONNAN-Gleichgewicht vor, so müssen von dem Abpressgrad x ab die Geraden I und II in die Geraden III und IV übergehen. III und IV müssen durch den Nullpunkt des Koordinatensystems gehen, wenn die Einstellung des DONNAN-Gleichgewichts gemäss Gleichung (1) (S. 201) erfolgt und dabei $(C_6)_x H_x$ der unlöslichste Körper ist. Bei zunehmendem Pressgrade wird sich nämlich $(C_6)_x H_x$ in dem Masse abscheiden, in dem die Konzentrationserhöhung von $(C_6)_x H_x$ das Gleichgewicht nach links verschiebt, d. h. $(C_6)_x H_x$ gebildet wird, so dass bei genügend hohem Pressdruck schliesslich das gesamte $NaOH$ aus dem Innensystem entfernt wird.

Die Richtungstangenten von III und IV entsprechen $(Na)_i$ und $(Cl)_i$. Ihr Produkt ist gemäss der DONNAN-Gleichung gleich dem Produkt der Richtungstangenten von I ($(Na)_a$) und II ($(Cl)_a$). Die Ermittlung von x lässt sich also auf die geometrische Aufgabe zurückführen, die Schnittpunkte von je zwei Geraden zu suchen, wenn der Verlauf von zwei Geraden (I und II) bekannt ist und ausserdem die Bedingungen gestellt werden, dass 1. die beiden in ihrem Verlauf unbekannten Geraden (III und IV) durch den Nullpunkt gehen, 2. das Produkt ihrer Richtungstangenten gleich dem der Richtungstangenten von I und II ist und 3. die beiden Schnittpunkte ein gemeinsames x besitzen.

Durch Umformen von (6) (vgl. S. 204) $Na - NaW = B$ ergibt sich

$$\frac{Na_x}{B} = \frac{x}{b}, \tag{11}$$

darin bedeutet Na_x die absolute Menge an Na im Pressgut bei dem Wassergehalt $W = x$ des Pressgutes.

Setzt man in (6) für $W = x$, für $Na = Na_x$ und für x gemäss (5) $\frac{b \cdot B}{B - (Na)_a b}$ ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} Na_x &= (Na)_a \cdot \frac{b \cdot B}{B - (Na)_a \cdot b} + B \\ &= B\left((Na)_a \frac{b}{B - (Na)_a \cdot b} + 1\right) \\ &= B\left(\frac{B}{B - (Na)_a b}\right). \end{aligned}$$

Nach (5) ist $\frac{B}{B - (Na)_a b} = \frac{x}{b}$. Daraus ergibt sich (11).

Man findet demnach x, wenn man entsprechend (11) in Fig. 2 durch den Schnittpunkt der punktierten Geraden b und B eine Gerade legt, die vom Nullpunkt des Koordinatensystems ausgeht. Diese schneidet I in P_1. Fig. 2 gibt die Werte für 11·4 Gewichtsproz. $NaOH$ in der Aussenphase wieder. Aus der Konstruktion geht ebenso wie aus der vorangehenden Rechnung hervor, dass der gefundene Wert für x grösser als der experimentell erreichbare Wassergehalt des Pressgutes ist, ohne dass die Konzentration der ausgepressten Flüssigkeit eine Konzentrationsveränderung zeigt (vgl dazu S. 206/207).

β) DONNAN-Phase fest. In diesem Fall müssen entsprechend den Ausführungen auf S. 203/204 die Konzentrationen sowohl der Aussen-

phase als auch der Innenphase auf die Volumeneinheit bezogen werden. Um diesen Fall rechnerisch erfassen zu können, wurde daher durch Bestimmungen des spez. Gewichts[1]) das Volumen des Pressgutes ermittelt. Dieses besteht aus den Volumina der Begleitphase, der DONNAN-Innenphase und der anhaftenden DONNAN-Aussenphase, wobei das Volumen der Begleitphase stets kleiner als das Volumen der eingeführten Cellulose sein muss. Bei der Berechnung des Mindestvolumens der Begleitphase aus den Versuchsergebnissen ergibt sich, dass das ermittelte Volumen gleich oder grösser, nicht aber kleiner als das der eingeführten Cellulose ist, so dass auch dieser Fall auszuschliessen ist.

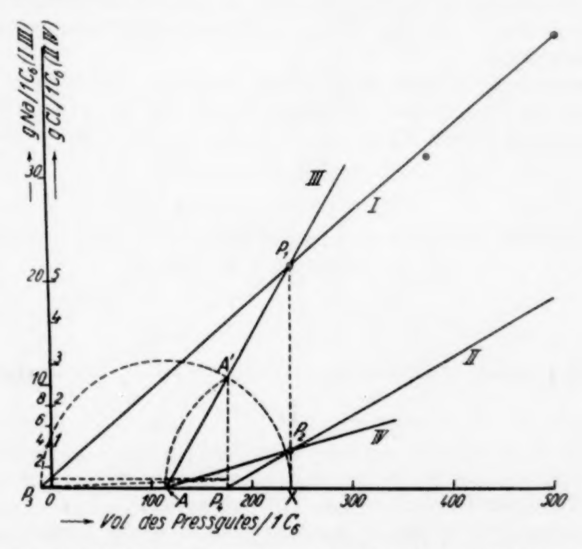


Fig. 5. *Na*- und *Cl*-Gehalt des Pressgutes in Abhängigkeit vom Volumen des Pressgutes (11·4 Gewichtsproz. *NaOH*).

Zur Durchführung der Rechnung wird zunächst die Annahme gemacht, dass bei dem höchst erreichbaren Abpressgrad die gesamte anhaftende Aussenflüssigkeit aus dem Pressgut entfernt ist und dieses also nur aus Begleitphase und DONNAN-Innenphase besteht. Dann sind durch die bekannten Werte von *Na* und *Cl* (absoluter Gehalt an *Na* und *Cl* im Pressgut bei maximalem Abpressgrad), $(Na)_a$, $(Cl)_a$ und V (Volumen des Pressgutes bei maximalem Abpressgrad) in ähnlicher Weise wie unter *a*) die unbekannten Grössen V_{Cell} (Volumen der Begleitphase), $(Na)_i$ und $(Cl)_i$ eindeutig bestimmt. In Fig. 5 stellen die Geraden I und II die

[1]) Pyknometrisch in Xylol bestimmt, wobei vor Auffüllung des Pyknometers die Luft durch Evakuieren möglichst vollständig entfernt wurde.

absolute Menge von Na bzw. Cl im Pressgut als Funktion des Volumens des Pressgutes für 11·4% $NaOH$ dar. Geraden III und IV geben den absoluten Gehalt des Innensystems an Na und Cl in Abhängigkeit vom Innenvolumen wieder, wenn die Verminderung des Volumens des Innensystems durch Verkleinerung der DONNAN-Phase zustande kommt (etwa durch mechanische Entfernung eines Teiles der DONNAN-Phase, wobei das DONNAN-Gleichgewicht nicht gestört wird). Da bei vollständiger Abtrennung der DONNAN-Phase Na und Cl gleichzeitig Null werden müssen, schneiden sich III und IV auf der Abszisse. Der Abszissenabschnitt stellt das Volumen der Begleitphase (V_{Cell}) dar.

Die Bestimmung des Volumens der Begleitphase lässt sich demnach auf die einfache geometrische Aufgabe der Bestimmung des Schnittpunktes zweier Geraden (III und IV) zurückführen, von denen bekannt ist, dass sie sich auf der Abszissenachse schneiden, dass sie mit zwei in ihrem Verlauf bekannten Geraden (I und II) Schnittpunkte mit gleicher Abszisse besitzen (x), und dass das Produkt ihrer Richtungstangenten dem Produkt der Richtungstangenten der bekannten Geraden (DONNAN-Beziehung) gleich ist.

Die rechnerische Ermittlung von V_{Cell} ergibt sich in folgender Weise. Bezeichnet man den Schnittpunkt der Geraden I und III mit P_1, den Schnittpunkt der Geraden II und IV mit P_2, so ist

$$y_{P_1} = (Na)_i\,(x - V_{\mathrm{Cell}})\,, \tag{1}$$

$$y_{P_2} = (Cl)_i\,(x - V_{\mathrm{Cell}})\,; \tag{2}$$

durch Multiplikation von (1) und (2) ergibt sich

$$y_{P_1} \cdot y_{P_2} = (Na)_i \cdot (Cl)_i\,(x - V_{\mathrm{Cell}})^2$$

$$x - V_{\mathrm{Cell}} = \frac{y_{P_1} \cdot y_{P_2}}{(Na)_i \cdot (Cl)_i}\,;$$

da $(Na)_i \cdot (Cl)_i = (Na)_a \cdot (Cl)_a$ und $y_{P_1} = (Na)_x$, $y_{P_2} = (Cl)_x$ ist, so ergibt sich

$$V_{\mathrm{Cell}} = x \underset{-}{(+)} \sqrt{\frac{(Na)_x\,(Cl)_x}{(Na)_a\,(Cl)_a}}\,.$$

Der Wert von V_{Cell} ist für das in Frage stehende Beispiel 105 cm³, während das Volumen der eingeführten Cellulose 100 cm³ beträgt.

Die Konstruktion der Fig. 5 ergibt sich mit Hilfe des Kathetensatzes, wenn man für $(Na)_x$ und $(Cl)_x$ einsetzt:

$$(Na)_x = (Na)_a\,(\overline{OX} + \overline{OP_3})$$

$$(Cl)_x = (Cl)_a\,(\overline{OX} - \overline{OP_4})$$

$$(x - V_{\mathrm{Cell}})^2 = (x + \overline{OP_3})\,(x - \overline{OP_4})$$

$$\overline{XA^2} = \overline{P_3X} \cdot \overline{P_4X}\,.$$

Macht man $XA' = XA$, so muss P_1A' durch A gehen, d. h. auf der Abszisse ist $\overline{OA} = V_{\mathrm{Cell}}$.

II. Celluloseverbindung als Begleitphase.

Diese Fälle können nur qualitativ diskutiert werden, weil es noch nicht möglich ist, $NaOH$ und H_2O in der Begleitphase zu bestimmen. Dabei wird auf die Unterscheidung des Aggregatzustandes der Phase

variabler Zusammensetzung verzichtet. Die Konzentrationsangabe erfolgt in gIon/g H_2O. Die Diskussion wird in ähnlicher Weise wie unter I*a* (S. 204) vorgenommen, wobei wegen grösserer Anschaulichkeit die geometrische Behandlungsweise vorgezogen wird. In Fig. 6a bis d ist der Verlauf der Geraden I, II, III und IV schematisch für die verschiedenen Fälle dargestellt, wobei *a* den Fall Cellulose—$NaOH$ als Begleitphase wiedergibt, *b* den Fall Cellulose—H_2O, *c* und *d* den Fall Cellulose—$NaOH$—H_2O.

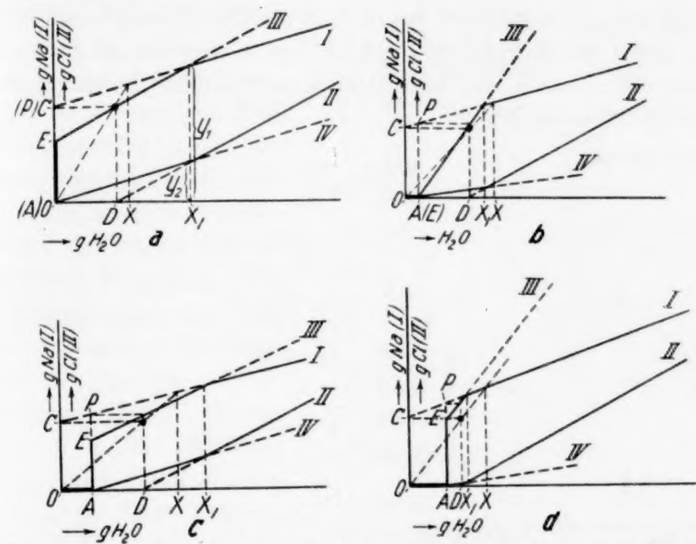


Fig. 6. Schematische Darstellungen des Verlaufs von *Na* und *Cl*-Gehalt des Pressgutes in Abhängigkeit vom Abpressgrad für ein DONNAN-Gleichgewicht bei Gegenwart einer Celluloseverbindung als Begleitphase. a Cellulose—$NaOH$ als Begleitphase, b Cellulose—H_2O als Begleitphase, c und d Cellulose—$NaOH$—H_2O als Begleitphase.

Während die Geraden I und II (absolute Menge *Na* bzw. *Cl* in der Aussenphase als Funktion des Wassergehalts des Pressgutes) bei der Diskussion desselben Versuchs in allen Fällen identisch sind[1]), nehmen die Geraden III und IV (absolute Mengen an *Na* und *Cl* im Innensystem in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Pressgutes) einen von Menge und Zusammensetzung der Begleitphase abhängigen Verlauf, wobei der Verlauf von III und IV noch durch die DONNAN-Beziehung geregelt wird.

[1]) In Fig. 6 sind die Kurven verschieden angeordnet, damit die Konstruktion in den einzelnen Fällen möglichst deutlich hervortritt.

Berücksichtigt man die Zusammensetzung der Begleitphase, so hat gegenüber Fall Ia in den vorliegenden Fällen eine Verschiebung des Koordinatensystems in dem Sinne zu erfolgen, dass als Ausgangspunkt des Koordinatensystems jeweils der Punkt gewählt wird, der die Zusammensetzung des Pressgutes in bezug auf das gebundene Na sowie das gebundene H_2O wiedergibt. b (vgl. S. 204) wird dann $\overline{OD} - H_2O_{\text{gebunden}} = \overline{AD}$, B vgl. (S. 204) $\overline{AP} - Na_{\text{gebunden}} = \overline{PE}$.

Die folgende Ableitung ergibt, dass in allen Fällen eine Gerade, die durch den Anfangspunkt des nach E parallel verschobenen Koordinatensystems und durch den Punkt CD geht, die Gerade I so schneidet, dass die Abszisse des Schnittpunktes (x_1) dem Wassergehalt des Innensystems entspricht.

Ableitung.

$$\frac{(Na)_a}{(Na)_i} = \frac{(Cl)_i}{(Cl)_a} \tag{1}$$

$$\frac{\dfrac{y_1 - \overline{OC}}{x_1}}{\dfrac{y_1 - \overline{AE}}{x_1}} = \frac{\dfrac{y_2}{x_1}}{\dfrac{y_2}{x_1 - \overline{OD}}} \tag{2}$$

$$\frac{y_1 - \overline{OC}}{y_1 - \overline{AE}} = \frac{x_1 - \overline{OD}}{x_1} \tag{3}$$

$$\frac{y_1 - \overline{OC}}{x_1 - \overline{OD}} = \frac{y_1 - \overline{AE}}{x_1} = (Na)_i \tag{4}$$

$$(Na)_i = \frac{y_1 - \overline{OC}}{x_1 - \overline{OD}}; \tag{5}$$

entsprechend Gleichung (5) (S. 204) ergibt sich

$$(Na)_i = \frac{y_1 - B}{x_1 - b}$$

$$y_1 - B = (Na)_i (x_1 - b). \tag{6}$$

In Fig. 6a bis d ist zum Vergleich noch x für Fall Ia eingezeichnet. Aus den Figuren geht hervor, dass für die Begleitphase Cellulose–$NaOH$ (Fig. 6a) $x_1 > x$, für die Begleitphase Cellulose–H_2O (Fig. 6b) $x_1 < x$ und für die Begleitphase Cellulose–$NaOH$–H_2O (Fig. 6c und d) $x_1 \gtreqless x$ sein muss.

Der Vergleich von x_1 mit x ermöglicht demnach die Frage zu entscheiden, ob in einem bestimmten Konzentrationsgebiet ein Donnan-Gleichgewicht vorliegen kann oder nicht.

In Fig. 7 sind die experimentell ermittelten Werte für den Wassergehalt des Pressgutes bei dem höchsten experimentell erreichbaren Abpressgrad in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration mit dem

nach Gleichung (5) auf S. 204 errechneten x-Werten vergleichsweise wiedergegeben. Da in allen Fällen die in Fig. 7 eingetragenen Werte für den Abpressgrad noch auf der Geraden I liegen (letzter experimentell noch erreichbarer Abpressgrad), kann x_1 nicht grösser als der gefundene Abpressgrad sein, d. h. wird für den Wassergehalt des Pressgutes ein kleinerer Wert gefunden als nach den vorangehenden Ausführungen für den jeweiligen Fall erwartet werden muss, so scheidet ein DONNAN-Gleichgewicht für den betreffenden Fall aus. Es ergibt sich die wesentliche Folgerung, dass der Bodenkörper im Falle eines DONNAN-Gleichgewichts zwischen 7·4—20 Gewichtsproz. *NaOH* Wasser enthalten muss, während oberhalb und unterhalb dieser Grenzen diese Notwendigkeit nicht besteht.

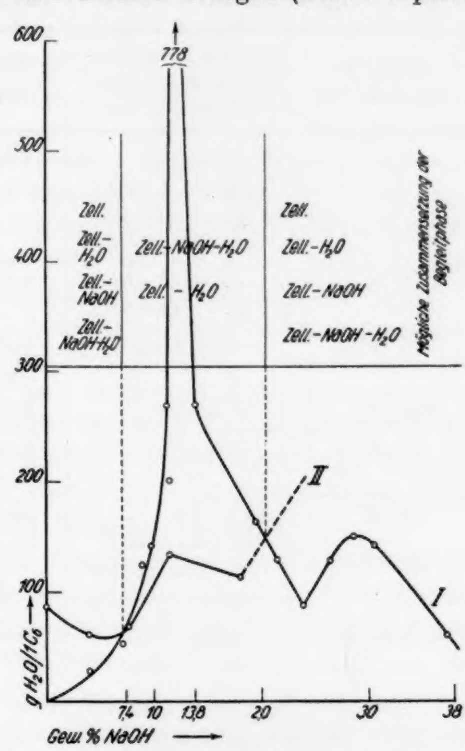


Fig. 7. Zusammenstellung der für ein DONNAN-Gleichgewicht möglichen Zusammensetzung des Bodenkörpers[1]) auf Grund des Vergleichs von x (Kurve I, berechneter H_2O-Gehalt der DONNAN-Innenphase bei Cellulose als Begleitphase) und x_1 (Kurve II, H_2O-Gehalt der maximal abgepressten Faser).

In Tabelle 5 sind die sich daraus ergebenden Folgerungen zusammengestellt und mit den Röntgenergebnissen verglichen.

Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass Cellulose—H_2O auf Grund des Röntgenergebnisses als Begleitphase ausscheidet, während alle übrigen Möglichkeiten mit den röntgenographischen Ergebnissen nicht in Widerspruch stehen würden.

[1]) Der Bodenkörper kann in den verschiedenen Gebieten jeweils nur eine der in der Figur angegebenen Zusammensetzungen haben. Ist der Bodenkörper mehrphasig, dann sind die obigen Angaben jeweils als summarische Zusammensetzung der verschiedenen Phasen des Bodenkörpers aufzufassen.

Tabelle 5. Röntgenergebnisse und die in den verschiedenen Konzentrationsgebieten bei Annahme eines DONNAN-Gleichgewichts zu erwartenden Begleitphasen.

NaOH in Gewichtsproz.	Mögliche Zusammensetzung des Bodenkörpers gemäss Fig. 7	Röntgenergebnis	Gemäss Spalte 2 kann auftreten
0—7'4	1. Cell. oder 2. Cell.—H_2O oder 3. Cell.—*NaOH* oder 4. Cell.—*NaOH*—H_2O	**Cellulose**	**Cellulose** neben einer zweiten wasserhaltigen Phase
7'4—9	1. Cell.—H_2O oder 2. Cell.—*NaOH*—H_2O	**Cellulose**	**Cellulose** und Cell.—*NaOH*—H_2O
9—12'5	desgleichen	**Cellulose** ***Na*-Cell I**	**Cellulose** und Cell.—***NaOH*—H_2O**
12'5—19	desgleichen	***Na*-Cell I**	**Cell.—*NaOH*—H_2O**
19—20	desgleichen	***Na*-Cell I** ***Na*-Cell II**	**Cell.—*NaOH*—H_2O** **Cell.—*NaOH***
20—21	1. Cell. oder 2. Cell.—H_2O oder 3. Cell.—*NaOH* oder 4. Cell.—*NaOH*—H_2O	***Na*-Cell I** ***Na*-Cell II**	**Cell.—*NaOH*—H_2O** **Cell.—*NaOH***
oberhalb 21	desgleichen	***Na*-Cell II**	**Cell.—*NaOH***

Zusammenfassend ergibt sich, dass die einheitliche Behandlung der Natroncellulosebildung als DONNAN-Gleichgewicht, wie dies z. B. von S. M. NEALE versucht wird, unmöglich ist. Dagegen können kleinere Anteile der Cellulose mit *NaOH* nach Art eines DONNAN-Gleichgewichts reagieren. Je nach der Art der Begleitphase würde das System bevorzugt als DONNAN-System, z. B. in Übereinstimmung mit den Ausführungen auf S. 202 im Sinne eines Oberflächengleichgewichts, das röntgenographisch nicht erkennbar ist, oder als heterogenes System zu behandeln sein.

Da in dem gegebenen Umfange ein DONNAN-Gleichgewicht weder bewiesen noch streng ausgeschlossen werden kann, muss entsprechend auch die Frage eines Adsorptionsgleichgewichts oder eines Oberflächengleichgewichts im Sinne von LANGMUIR offen bleiben.

4. Zusammenfassung.

Es wird an Hand der von R. Eisenschitz[1]) thermodynamisch abgeleiteten Phasenregel für Systeme, die durch starre halbdurchlässige Membrane unterteilt sind, gezeigt, dass in dem Dreikomponentensystem Cellulose–$NaOH$–H_2O zwei feste Volumenphasen auftreten können, so dass der scheinbare Widerspruch mit der Gibbsschen Phasenregel eine befriedigende Deutung findet. Die Diskussion der analytischen und röntgenographischen Versuchsergebnisse führt zu der Folgerung, dass neben Volumenphasen konstanter Zusammensetzung noch mindestens eine Phase variabler Zusammensetzung vorliegen muss[2]). Weiterhin ergibt sich, dass die von S. M. Neale vorgeschlagene einheitliche Behandlung der Umsetzung als Donnan-Gleichgewicht unmöglich ist. Das bisherige Versuchsmaterial macht es wahrscheinlich, dass man die Reaktion in erster Linie als heterogene Reaktion betrachten kann und dass als den heterogenen Umsatz überlagernde Reaktionen Oberflächenvorgänge in Betracht kommen, die möglicherweise den Charakter von Donnan-Gleichgewichten besitzen.

Die Umsetzung zwischen Cellulose und Natronlauge ist als ein in mehrfacher Richtung komplexer Vorgang anzusehen:

1. es überlagern sich den Vorgängen an der Micelloberfläche Vorgänge im Micellinnern; die analytisch ermittelten Werte für die Bodenkörperzusammensetzung sind infolgedessen diesen Teilvorgängen entsprechende Mittelwerte; röntgenographisch erfassbar sind nur die Vorgänge im Micellinnern;

2. es bilden sich in Abhängigkeit von der $NaOH$-Konzentration mehrere chemische Verbindungen (Na-Cell I und Na-Cell II), für die ein Äquivalenzverhältnis $1 Na : 1 C_6$ wahrscheinlich gemacht wird, und von denen Na-Cell I wasserreich (4 bis 8 $H_2O/1 C_6$), Na-Cell II wasserfrei (bzw. wasserarm) ist.

Der Verlauf der Kurven für die $NaOH$- und H_2O-Aufnahme ist dementsprechend als Ausdruck für die Überlagerung dieser Teilvorgänge anzusehen.

---

[1]) Vgl. die folgende Abhandlung. [2]) Alle Versuchsergebnisse können durch Annahme einer einzigen Phase variabler Zusammensetzung gedeutet werden.

Über mehrphasige Gleichgewichte in Systemen, die durch Membranen unterteilt sind.

Von

R. Eisenschitz.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hess.)

(Eingegangen am 22. 8. 32.)

Aus der allgemeinen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung wird die Zahl der Freiheitsgrade eines Systems berechnet, in welchem mehrere Phasen durch halbdurchlässige oder undurchlässige Membranen getrennt im Gleichgewicht stehen.

Bei chemischen Gleichgewichten in Systemen, die von halbdurchlässigen oder undurchlässigen Membranen durchsetzt sind, kann die Phasenregel nicht gelten, da die Raumerfüllung und Verteilung der Materie durch die Membranen zwangsweise Bedingungen unterworfen wird. Über die Bestimmung der Freiheitsgrade in derartigen Systemen wurde in der Literatur keine Darstellung gefunden, obwohl mehrere Arbeiten in dieser Richtung vorliegen[1]). Sie soll im folgenden gegeben werden, um eine thermodynamische Diskussion chemischer Vorgänge innerhalb membranisierter Systeme (z. B. natürlicher Wachstumsprodukte) zu ermöglichen[2]):

Der Betrachtung[3]) wird ein System zugrunde gelegt, das ein konstantes Volumen erfüllt, gegebene Energie enthält und nach aussen energetisch abgeschlossen ist und aus gegebenen Mengen mehrerer Komponenten besteht. Der Raum, den das System erfüllt, sei durch Membranen in geschlossene Kammern unterteilt. Die Membrane sollen dem Austausch der Energie kein Hindernis[4]) entgegenstellen, aber zwangsweise sowohl Volumenänderungen einzelner Teile des Systems als auch den Austausch von Materie zwischen einzelnen Teilen des Systems behin-

---

[1]) Z. B.: R. C. Tolman, J. Am. chem. Soc. **35**, 307. 1913. L. Gay, J. Chim. physique **22**, 127. 1925. O. Knefler Rice, J. physical Chem. **30**, 189. 1926. E. Denina, Gazz. **56**, 357. 1926. [2]) Vgl. die voranstehende Mitteilung. [3]) Die Darstellung schliesst sich an Planck, Thermodynamik, an (6. Aufl., Berlin und Leipzig 1921), 4. Abschn., 2. und 3. Kapitel. Die Begriffe der Komponente und Phase werden in dem dort definierten Sinne gebraucht. Die Anwendung von Gleichgewichtsbetrachtungen auf Vorgänge an halbdurchlässigen Wänden hat nur unter dem dort angegebenen Vorbehalt Gültigkeit. [4]) Es bereitet keine Schwierigkeit den allgemeinen Fall zu behandeln, in welchem die Energieverteilung gleichfalls behindert wird; da dieser Fall kein praktisches Interesse hat, wurde die speziellere einfache Voraussetzung beibehalten.

dern. Die Membrane sollen also wärmeleitend, starr und halbdurchlässig oder undurchlässig sein: es sollen Membrane mit verschiedenen Durchlässigkeitseigenschaften auftreten können. Innerhalb jeder von den Membranen gebildeten Kammern sollen sich die Komponenten auf mehrere Phasen verteilen können. Wir verallgemeinern die Fragestellung der Phasenlehre, indem wir die Frage nach den Freiheitsgraden dieses Systems stellen, wenn die Zahl der Komponenten und die Summe aller in den Kammern des Systems auftretenden Phasen gegeben sind. Die Lösung wird durch Anwendung der allgemeinen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung erhalten.

Bei den dazu erforderlichen Rechnungen werden zur Abkürzung der Formeln Komponenten und Phasen durch Indices gekennzeichnet, die Komponenten mit i, $i = 1 \ldots \alpha$, die Phasen mit j, $j = 1 \ldots \beta$. Auch die Teilung des Raumes durch die Membranen — von beliebig vielerlei Durchlässigkeitseigenschaften — wird formelmässig durch eine Indexbezeichnung erfasst. Die Membrane teilen den Raum in geschlossene Teile, die von einerlei oder verschiedenerlei Membranen begrenzt sein können; diese Raumteile werden im folgenden „Kammern" genannt und mit dem Index k bezeichnet, wobei $k = 1 \ldots \gamma$. Jede Kammer umschliesst voraussetzungsgemäss einen Raum zwangsweise unveränderlichen Volumens; indessen ist im allgemeinen die in der Kammer vorhandene Menge Materie veränderlich. Durch die Membranen werden ferner Raumteile abgeteilt, deren Begrenzung für einzelne Komponenten i undurchlässig ist; sie bestehen aus einer oder mehreren Kammern k. Jeder solche Raumteil umfasst eine zwangsweise unveränderliche Menge der Komponente i; er soll als „für die Komponente i abgeschlossener Raumteil" bezeichnet und mit dem Index $l(i)$ gekennzeichnet werden, wobei $l(i) = 1(i) \ldots \varepsilon(i)$. Um die Einordnung einer Phase j in das Membransystem zu kennzeichnen, ist die Angabe der Kammer und in bezug auf jede Komponente des für diese Komponente abgeschlossenen Teilraumes erforderlich, innerhalb welches die Phase gelegen ist; diese Angaben werden durch $j = j[k, l(i)]$ bzw. $j = j(k)$, $j = j[l(i)]$ formuliert. Entsprechend dieser Bezeichnungsweise sollen Summationen über alle Phasen, bzw. über alle Phasen einer Kammer, bzw. alle Phasen eines für eine Komponente abgeschlossenen Raumteiles durch

$$\sum_j, \text{ bzw. } \sum_j^k, \text{ bzw. } \sum_j^{l(i)}$$

bezeichnet werden.

Die Beschreibung des Zustandes, in welchem sich das System befindet, geschieht durch folgende Variable:

$$\left.\begin{array}{ll} u_j & \text{die spezifische Energie der Phase } j \\ v_j & \text{das spezifische Volumen der Phase } j \\ M_{ij} & \text{die Masse der in der Phase } j \text{ enthaltenen Komponente } i \end{array}\right| \begin{array}{l} i = 1 \dots \alpha \\ j = 1 \dots \beta \end{array}$$

Es sind dies insgesamt $(\alpha + 2)\,\beta$-Variable. Die Temperaturen T_j, Drucke p_j, spezifische Entropien s_j jeder Phase sind als Funktionen der Variablen u_j, v_j, M_{ij} aufzufassen.

Im Gleichgewicht muss bei jeder virtuellen Variation der Variablen die Variation der Entropie

$$S = \sum^i \sum^j s_j M_{ij}$$

verschwinden:

$$\delta S = 0. \tag{1}$$

Die Variation jeder spezifischen Entropie ist definiert durch:

$$\delta s_j = \frac{\delta u_j + p_j \delta v_j}{T_j}.$$

Die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung lautet daher:

$$\sum^i \sum^j \left(\frac{M_{ij}}{T_j} \delta u_j + \frac{M_{ij} p_j}{T_j} \delta v_j + s_j \delta M_{ij} \right) = 0. \tag{1a}$$

Wenn alle Variationen voneinander unabhängig wären, müssten die Koeffizienten sämtlicher Variationen verschwinden und die Variablen wären durch ebensoviele Gleichungen verknüpft als ihre Anzahl beträgt. Indessen sind — infolge des Zwanges, den die äussere Begrenzung des Systems und die Membranen ausüben — einzelne Variationen durch Bedingungsgleichungen miteinander verknüpft, die die Zahl der Bestimmungsgleichungen für die Variablen vermindern.

Die Bedingungsgleichungen sollen nun im einzelnen formuliert werden:

a) Die Variation des Volumens jeder Kammer verschwindet:

$$\left.\begin{array}{c} \sum^i \sum^{j\,k} \delta(v_j M_{ij}) = \sum^i \sum^k (M_{ij} \delta v_j + v_j \delta M_{ij}) = 0 \\ j = j(k) \qquad k = 1 \dots \gamma. \end{array}\right\} \tag{2}$$

Diese Bedingung liefert ebensoviele Beziehungen zwischen den Variationen als Kammern vorhanden sind, nämlich γ.

b) Die Variation der Masse jeder Komponente innerhalb jedes für diese Komponente abgeschlossenen Raumteiles verschwindet:

$$\left.\begin{array}{c} \sum^{j\,l(i)} \delta M_{ij} = 0 \\ j = j[l(i)] \qquad l(i) = 1(i) \dots \varepsilon(i) \qquad i = 1 \dots \alpha. \end{array}\right\} \tag{3}$$

Diese Bedingung liefert für jede Komponente $\varepsilon(i)$, insgesamt $\sum^i \varepsilon(i)$ Beziehungen zwischen den Variationen.

c) Die Variation der Gesamtenergie verschwindet:

$$\sum^i \sum^j \delta(u_j M_{ij}) = \sum^i \sum^j (M_{ij} \delta u_j + u_j \delta M_{ij}) = 0. \tag{4}$$

Diese Bedingung liefert eine Beziehung zwischen den Variationen.

Man kann mittels der Bedingungen (2), (3), (4) ebensoviele Variationen eliminieren als Bedingungsgleichungen vorhanden sind, nämlich

$$1 + \gamma + \sum^i \varepsilon(i).$$

Die verbleibenden Variationen sind dann voneinander unabhängig. Deshalb kann Gleichung (1a) nur dadurch befriedigt werden, dass die Koeffizienten sämtlicher verbleibenden Variablen verschwinden. Zur Bestimmung der $(\alpha+2)\,\beta$-Variablen bleiben also

$$(\alpha+2)\beta - [1 + \gamma + \sum^i \varepsilon(i)]$$

Gleichungen. Daher sind $1 + \gamma + \sum^i \varepsilon(i)$-Variable unabhängig.

In der Phasenlehre interessieren diejenigen Variablen, die die Beschaffenheit der einzelnen Phasen unabhängig von deren Gesamtmenge angeben. Die Anzahl der unabhängigen unter diesen Variablen wird als die Zahl der Freiheitsgrade des Systems bezeichnet. Um diese Variablen zu finden, führt man an Stelle der $\alpha\beta$-Massen M_{ij} andere Variable in gleicher Anzahl ein: die β-Gesamtmassen der einzelnen Phasen $M_j = \sum^i M_{ij}$, die „äusseren", von den durch Begrenzung und Membrananordnung gegebenen äusseren Bedingungen abhängigen Variablen und die $(\alpha-1)\,\beta$-Massenverhältnisse innerhalb jeder Phase

$$c_{ij} = \frac{M_{ij}}{M_j};$$

diese sowie die u_j und v_j sind die gesuchten „inneren" Variablen. Da Druck, Temperatur und spezifische Entropie von der Masse eines Stoffes unabhängig definiert sind, müssen die T_j, p_j, s_j Funktionen der inneren Variablen allein und von der äusseren Variablen unabhängig sein.

Im folgenden wird bewiesen werden, dass in den verbleibenden Bestimmungsgleichungen ausschliesslich die inneren Variablen auftreten. Also erhält man die Anzahl der unabhängigen inneren Variablen, der Freiheitsgrade F, dadurch, dass man von der Gesamtzahl der unabhängigen Variablen die Anzahl der äusseren Variablen subtrahiert. Dann ergibt sich:

$$F = 1 + \gamma + \sum^i \varepsilon(i) - \beta. \tag{5}$$

Diese Gleichung liefert die Anzahl der Freiheitsgrade in Abhängigkeit von der Anzahl der Komponenten, Phasen, sowie der durch die Membrane gebildeten Kammern und für einzelne Komponenten abgeschlossenen Raumteile. Gleichung (5) hat bei derartigen Membrangleichgewichten an Stelle die der gewöhnlichen Form der Phasenregel zu treten. Beim Fehlen von Membranen ist $\gamma = 1$, $\varepsilon_i = 1$ und man erhält die bekannte Beziehung

$$F = 2 + \alpha - \beta.$$

Durch das Vorhandensein von Membranen wird $\gamma > 1$ und $\varepsilon_i \gtreqless 1$. Infolgedessen erhält man um $\gamma + \sum^i \varepsilon(i) - 1 - \alpha$ mehr Freiheitsgrade als die Phasenregel beim Fehlen von Membranen ergibt.

Um nun zu beweisen, dass in den Gleichgewichtsbedingungen ausschliesslich innere Variable auftreten und um eine anschauliche Vorstellung der Gleichgewichtsbedingungen zu gewinnen, soll die Elimination der voneinander abhängigen Variationen explizite durchgeführt werden. Hierfür soll mit $j = n$ eine beliebig herausgegriffene Phase mit $j = n(k)$ bzw. $n[l(i)]$ eine beliebig aus der Kammer k bzw. aus dem Raumteil $l(i)$ herausgegriffene Phase bezeichnet werden. Ferner werden mit apostrophierten Summenzeichen

$$\sum\nolimits^{j\prime}, \text{ bzw. } \sum_{}^{k} {}^{j\prime}, \text{ bzw. } \sum_{}^{l(i)} {}^{j\prime}$$

Summen bezeichnet, in welchen die herausgegriffenen Phasen weggelassen sind. Mit dieser Schreibweise folgt aus Gleichung (2), (3), (4):

$$v_{n(k)} \delta M_{in(k)} + M_{in(k)} \delta v_{n(k)} = -\sum^{k} {}^{j\prime} [v_j \delta M_{ij} + M_{ij} \delta v_j] \tag{2a}$$

$$\delta M_{in\,l(i)} = -\sum^{l(i)} {}^{j\prime} \delta M_{ij} \tag{3a}$$

$$u_n \delta M_{in} + M_{in} \delta u_n = -\sum\nolimits^{j\prime} [u_j \delta M_{ij} + M_{ij} \delta u_j]. \tag{4a}$$

$$j = j[k, l(i)].$$

Einsetzen in Gleichung (1a) ergibt die Gleichgewichtsbedingung zwischen den unabhängigen Variationen:

$$\left.\begin{aligned} &\sum\nolimits^{i} \sum\nolimits^{j\prime} \left[\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_n}\right] M_{ij} \delta u_j + \sum\nolimits^{j} \sum\nolimits^{k} \sum^{k} {}^{j\prime} \left[\frac{p_j}{T_j} - \frac{p_{n(k)}}{T_{n(k)}}\right] M_{ij} \delta v_j \\ &+ \sum\nolimits^{i} \sum\nolimits^{l(i)} \sum^{l(i)} {}^{j\prime} \left[s_j - s_{n[l(i)]} + \frac{u_{n[l(i)]}}{T_n} - \frac{u_j}{T_n} + \frac{p_{n(k)} v_{n[l(i)]}}{T_{n(k)}} \right. \\ &\left. - \frac{p_{n(k)} v_j}{T_{n(k)}}\right] \delta M_{ij} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

$$j = j[k, l(i)].$$

Also: $T_j = T_n \qquad p_j = p_{n(k)}$

$$s_j - \frac{u_j}{T_n} - \frac{p_{n(k)} v_j}{T_n} = s_{n\,l(i)} - \frac{u_{n[l(i)]}}{T_n} - \frac{p_{n(k)} v_{n[l(i)]}}{T_n},$$

wobei $j = j[k, l(i)]$.

In der Tat liefert die Gleichgewichtsbedingung ausschliesslich Beziehungen zwischen inneren Variablen. Im einzelnen ergibt sich als Gleichgewichtsbedingung Temperaturgleichheit in allen Phasen[1]), Druckgleichheit in allen Phasen einer Kammer, sowie funktionelle Zusammenhänge zwischen spezifischen Energien, Entropien und Volumina aller derjenigen Phasen, die mindestens in bezug auf eine Komponente in ein und demselben für diese Komponente abgeschlossenen Raumteil liegen. Wenn also die Membranen wenigstens für eine Komponente durchlässig sind, sind die thermodynamischen Zustandsgrössen sämtlicher Phasen miteinander durch Gleichgewichtsbedingungen verknüpft. Da die thermodynamischen Zustandsgrössen einer Phase wenigstens grundsätzlich von den Konzentrationen sämtlicher Komponenten abhängen, sind in Systemen die nur halbdurchlässige und keine undurchlässigen Membranen enthalten, sämtliche Konzentrationen in sämtlichen Phasen durch Gleichgewichtsbedingungen miteinander verknüpft. Man kann dann in einem plurivarianten System unter den inneren Variablen beliebige als Freiheitsgrade wählen. Praktisch kann es natürlich vorkommen, dass einzelne Variable gegen Veränderungen anderer Variabler sehr unempfindlich und daher zur Wahl als Freiheitsgrad ungeeignet sind. Wenn dagegen vollständig undurchlässige Membranen auftreten, kann das Gleichungssystem (6) in kleinere Gleichungssysteme zerfallen, in deren jedem die Zustandsgrössen nur eines Teils der Phasen vorkommen. Dann können nicht mehr alle inneren Variablen beliebig als Freiheitsgrade gewählt werden.

Ein einfaches Anwendungsbeispiel liefert etwa eine gesättigte Zuckerlösung, innerhalb einer Membran, ausserhalb welcher eine ungesättigte Zuckerlösung mit ihrem Dampf im Gleichgewicht steht. Hier ist $\alpha = 2$, $\beta = 4$, $\gamma = 2$, $\varepsilon(1) = 2$, $\varepsilon(2) = 1$, $\sum \varepsilon(i) = 3$. Gleichung (5) liefert $F = 2$. Man kann also etwa die Temperatur und die Konzentration der ungesättigten Lösung frei wählen. Aus der Betrachtung der Gleichgewichtsbedingungen folgt aber, dass man wenigstens

[1]) Im Fall wärmeundurchlässiger Grenzflächen wird diese Gleichgewichtsbedingung entfallen.

grundsätzlich auch die Temperatur und die Konzentration der gesättigten Lösung frei wählen könnte, weil diese von der Konzentration der ungesättigten Lösung nicht unabhängig sein kann.

Als weiteres Beispiel soll ein 3-Stoffsystem betrachtet werden. Innerhalb einer Membran, die für die Komponente 1 undurchlässig sei, sollen sich zwei Bodenkörper sowie die mit ihnen im Gleichgewicht stehende gesättigte Lösung befinden. Ausserhalb der Membran soll eine ungesättigte Lösung zweier Komponenten in der dritten mit der Dampfphase im Gleichgewicht stehen. Hier ist $\alpha = 3$, $\beta = 5$, $\gamma = 2$, $\varepsilon(1) = 2$, $\varepsilon(2) = 1$, $\varepsilon(3) = 1$, $\sum \varepsilon(i) = 4$. Die Zahl der Freiheitsgrade bestimmt sich nach Gleichung (5) zu $F = 2$. Als Freiheitsgrade kann man die Temperatur und die Konzentration der Komponente 1 in der ungesättigten Lösung wählen. Dann sind alle Konzentrationen und Drucke bestimmt, insbesondere auch die Konzentration der Komponente 2 in der ungesättigten Lösung. Eine Veränderung dieser Konzentration ist nur dann möglich, wenn eine Phase verschwindet, z. B. die gesättigte Lösung oder einer der Bodenkörper. In diesem Fall ist $F = 3$, d. h. man kann bei gegebener Temperatur und Konzentration der Komponente 1 in der ungesättigten Lösung auch die Konzentration der Komponente 2 in der ungesättigten Lösung verändern. Dieses Beispiel wird von SCHWARZKOPF[1]) zur Interpretation von Umsetzungen in Cellulosefasern versuchsweise herangezogen.

Herrn Prof. K. HESS bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit zu besonderem Danke verpflichtet.

[1]) Vgl. die voranstehende Arbeit.

Wasserstoffüberspannung an Quecksilberkathoden in Gegenwart kleiner Mengen von Platinmetallen.

Von

I. Šlendyk und P. Herasymenko.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 8. 32.)

Messungen der Stromspannungskurven bei gleichzeitiger Abscheidung von Wasserstoff und Platinmetallen an einer tropfenden Quecksilberkathode. — Kathodenpotentiale und Grenzströme der katalytischen Wasserstoffabscheidung. — Empfindlichkeit der katalytischen Abscheidung molekularen Wasserstoffs gegen die im Elektrolyten vorhandenen Spuren von Platin. — Kathodische Abscheidung molekularen Wasserstoffs und Adsorption der Ionen. — Gestalt der Stromspannungskurven.

1. Bei der Untersuchung der Wasserstoffabscheidung an einer tropfenden Quecksilberkathode wurde von den Verfassern bemerkt, dass einige Stromspannungskurven einen eigenartigen Verlauf zeigten. Etwa 100 bis 200 Millivolt vor der eigentlichen Wasserstoffabscheidung trat ein kleiner Stromzuwachs auf, dessen Ursache unbekannt war.

Sorgfältige Reinigung der verwendeten Reagenzien und der Apparatur hat gezeigt, dass für das Auftreten dieses Stromzuwachses keine bis dahin untersuchten Metallionen verantwortlich gemacht werden können. Wir haben darum den kleinen Stromzuwachs als katalytische Wasserstoffabscheidung zu erklären versucht. Die Katalyse war vermutlich durch Spuren von Platin in Quecksilber oder in den Lösungen bedingt. Weitere Untersuchungen haben diese Vermutung völlig bestätigt.

Experimentelles.

2. Unsere Untersuchung wurde mit Hilfe der tropfenden Quecksilberkathode nach Heyrovský[1]) durchgeführt. Die Anordnung besteht aus zwei Teilen: Kathoden- und Anodengefäss, welche mittels eines weiten Glashahnes miteinander verbunden sind. Das Kathodengefäss dient zur Aufnahme der tropfenden Kathode. Platinsalz wird nur im kathodischen Teil gelöst. Im anodischen Teil ist eine mit

[1]) J. Heyrovský, Phil. Mag. **45**, 303. 1923. Bl. Soc. chim. France **41**, 1224. 1927. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode findet man auch bei W. Kemula, Z. Elektrochem. **37**, 779. 1931.

Kalomelpaste überschichtete Quecksilberanode untergebracht. Da die Anodenoberfläche im Verhältnis zur Oberfläche der Quecksilbertropfen der Kathode sehr gross ist, bleibt das Potential der Anode während der Elektrolyse unverändert. Alle Lösungen wurden von Luftsauerstoff befreit und die Elektrolyse geschah in einer Atmosphäre von sorgfältig gereinigtem Stickstoff. Zur automatischen Registrierung der Kurven diente der Polarograph von HEYROVSKÝ-SHIKATA[1]).

3. Platinmetalle bedürfen zur Abscheidung aus ihren Salzen an einer Quecksilberoberfläche keiner Zusatzspannung. Quecksilber oxydiert sich dabei zu ein- und zweiwertigem Salz. Wird Quecksilber zur Kathode gemacht, so wird die Bildung von Quecksilberionen verhindert und der Strom lediglich zur Abscheidung des Platins verbraucht. Bei genügend kleiner Konzentration des Platinsalzes in der Lösung wird bald ein stationärer Zustand erreicht, der durch die Diffusionsgesetze gegeben ist. Da an der langsam tropfenden Quecksilberkathode die Oberfläche sich fortwährend erneuert, ist die Menge des in der Zeiteinheit sich abscheidenden Platins konstant und nur von der Diffusion der Platinionen aus der Lösung abhängig. Die Menge der Platinionen, die an die Kathodenoberfläche herandiffundieren können, ist der Platinionenkonzentration der Lösung proportional.

Eine Überschlagsrechnung ergibt, dass die Konzentration des Platins an der Kathodenoberfläche in unseren Versuchen sehr klein war, was aus folgendem Beispiel klar wird. Bei der grössten von uns verwendeten Konzentration des Platinchlorids, nämlich $3 \cdot 10^{-4}$ norm. $PtCl_4$, war der Grenzstrom der Platinabscheidung ungefähr $3 \cdot 10^{-7}$ Amp. Dieser Grenzstrom entspricht der Abscheidung von $4 \cdot 10^{10}$ Atomen Platin pro Sekunde. Die Geschwindigkeit des Abtropfens war 1 Tropfen in 2 Sekunden. Da die Oberfläche eines „reifen" Tropfens ungefähr 0·02 cm² war, war die Geschwindigkeit der Bildung der frischen Kathodenoberfläche etwa 0·01 cm² pro Sekunde. Die Oberfläche von 0·01 cm² enthält ungefähr 10^{13} Atome des Quecksilbers. Man sieht, dass die abgeschiedenen Platinatome in diesem Versuch nur etwa $^1/_{100}$ der ganzen Kathodenoberfläche bedecken konnten. Bei den meisten Versuchen haben wir aber kleinere Konzentrationen (10^{-5} bis 10^{-7} Grammäquiv. $PtCl_4$ im Liter) des Platinchlorids verwendet. Darum wurde in unseren Versuchen nur 1% bis zu 0·001% der ganzen Oberfläche mit Platinatomen bedeckt. Bei allen diesen Konzentrationen konnte man (besonders in konzentrierteren Säurelösungen) die katalytische Wirkung von Platin gut nachweisen.

Dies ist die Grundlage der von uns gewählten Methode zur Herstellung von Kathodenoberflächen mit konstanter und gut definierter

---

[1]) Hersteller Dr. V. NEJEDLÝ, Prag-Vokovice. Nr. 76.

Menge von abgeschiedenem Platinmetall. Es sei hier besonders betont, dass bei dieser Methode Alterungserscheinungen ausgeschlossen sind: die abgeschiedenen Platinatome haben infolge kontinuierlichen Abtropfens des Quecksilbers aus der Kapillarkathode keine Gelegenheit zur Aggregation — eine Bedingung, welche an einer ruhenden Kathode nie mit Sicherheit erreicht werden kann. Durch die Änderung der Platinsalzkonzentration in der Lösung wurde es möglich, die Platinkonzentration an der Kathodenoberfläche in weiten Grenzen zu variieren. Bei sehr kleinen Konzentrationen der Platinsalze war der Grenzstrom der Platinabscheidung so gering, dass man ihn an den Stromspannungskurven kaum bemerken konnte.

Für die Messungen wurden sorgfältigst gereinigte Substanzen verwendet. Um auch eine zufällige Verunreinigung des Quecksilbers durch Platin zu vermeiden, wurden Platinkontakte durch Eisenkontakte ersetzt. Die Messungen wurden mit stets neuen Lösungen mehrmals wiederholt. Insgesamt wurden bei dieser Untersuchung etwa 4000 Stromspannungskurven aufgenommen.

Versuchsergebnisse.

Einfluss des Platins.

4. Gleich am Anfang der Untersuchung wurde festgestellt, dass das Erscheinen des oben beschriebenen Stromanstiegs durch Spuren von Platin in den Lösungen verursacht wurde. Ein sehr kleiner Zusatz von Platinsalz rief diesen Stromanstieg auf derselben Stelle der Stromspannungskurve hervor, an der er bei einigen Versuchen mit vermutlich reinen Säurelösungen beobachtet wurde, ohne dass die Ursache dieser Erscheinung bekannt gewesen wäre. Ein Beispiel stellt das Polarogramm Fig. 1 dar. Kurve 1 ist die Stromspannungskurve von 0·05 norm. Salzsäure; diese Lösung wurde ohne besondere Vorsichtsmassnahmen aus chemisch reiner Salzsäure bereitet. An dieser Kurve ist bei etwa 1·1 Volt ein kleiner Stromanstieg bemerkbar. (Die regelmässige Wasserstoffabscheidung beginnt aber bei einer um etwa 100 Millivolt höheren Spannung, bei etwa 1·2 Volt.) Zusatz einer verdünnten Platinchloridlösung ruft eine Vergrösserung des Stromes an derselben Stelle (bei 1·1 Volt) hervor (siehe Kurve 2); die Kurve zeigt nun einen deutlicheren Anstieg (die „Welle"). Weitere Zusätze der Platinsalzlösung verursachen eine gleichmässige Vergrösserung dieser Welle, welche der Konzentration des Platinsalzes ungefähr proportional ist.

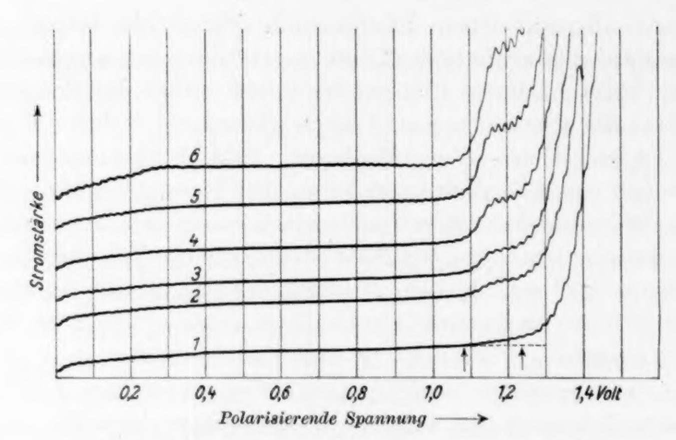


Fig. 1. Stromspannungskurven von 0·05 norm. HCl.
Kurve *1* ohne Platinzusatz. Kurve *2* $+2 \cdot 10^{-5}$ norm. $PtCl_4$. Kurve *3* $+4 \cdot 10^{-5}$ norm. $PtCl_4$. Kurve *4* $+8 \cdot 10^{-5}$ norm. $PtCl_4$. Kurve *5* $+1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ norm. $PtCl_4$. Kurve *6* $+3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ norm. $PtCl_4$.

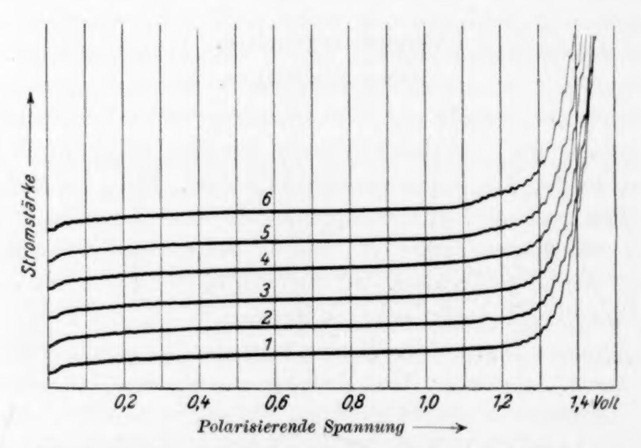


Fig. 2. Stromspannungskurven von 0·05 norm. HCl.
Kurve *1* ohne Platinzusatz. Kurve *2* $+1 \cdot 10^{-6}$ norm. $PtCl_4$. Kurve *3* $+2 \cdot 10^{-6}$ norm. $PtCl_4$. Kurve *4* $+4 \cdot 10^{-6}$ norm. $PtCl_4$. Kurve *5* $+8 \cdot 10^{-6}$ norm. $PtCl_4$. Kurve *6* $+1{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$ norm. $PtCl_4$.

Das Polarogramm Fig. 2 zeigt eine Reihe von Kurven, von denen die erste mit sorgfältig bereiteter, reiner Salzsäure erhalten wurde; an dieser Kurve (1) fehlt der Stromanstieg bei 1·1 Volt vollständig; als aber zu derselben Lösung eine geringe Menge von Platin-

salz zugegeben wurde, erschien die charakteristische Stromwelle bei 1·1 Volt (Kurve 2 und folgende).

Bei Vorhandensein einer genügenden Menge Platinsalzes in der Salzsäurelösung zeigt dieser Stromzuwachs am Anfang einen exponentionellen Verlauf. Bei Vergrösserung der angelegten Spannung erreicht diese Stromwelle einen Grenzwert, um bei noch grösseren Kathodenpotentialen in den weiteren Stromanstieg überzugehen, welcher für die Wasserstoffabscheidung an reinen Quecksilberkathoden charakteristisch ist. Der exponentielle Teil des ersten Stromanstiegs lässt sich durch die Formel

$$\pi = -0{\cdot}058 \log i + \text{const}$$

wiedergeben. Der Wert des Koeffizienten 0·058 ist von der Konzentration der Säure sowie der Platinsalzlösung unabhängig. (Es sei hier erwähnt, dass der Stromanstieg bei der Wasserstoffabscheidung an einer reinen, tropfenden Quecksilberkathode durch die Formel

$$\pi = -0{\cdot}087 \log i + \text{const}$$

charakterisiert ist[1]).)

5. Mit Änderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration verschiebt sich der erste Stromanstieg gleichmässig längs der Achse der Kathodenpotentiale. Um die Verschiebungen der Strompotentialkurve bei einer Veränderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration zu bestimmen, genügte es, das Kathodenpotential jeweils bei der gleichen, sonst beliebig gewählten Stromstärke am Anfang des Stromanstiegs zu messen.

Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit der Kathodenpotentiale des ersten Stromanstiegs von der Zusammensetzung der Lösung. Die angeführten Voltzahlen sind die Mittelwerte und waren auf ±3 Millivolt reproduzierbar.

Die Kathodenpotentiale zeigen ein deutliches Negativwerden bei Vergrösserung der Konzentration der zugesetzten Neutralsalze. Die Verschiebung des Kathodenpotentials mit einer Änderung der Konzentration von Wasserstoffionen scheint etwas grösser zu sein als es der Formel

$$\pi = 0{\cdot}058 \log [H^{\cdot}] + \text{const}$$

entspricht. Dieses Verhalten der Kathodenpotentiale ist dem Verhalten der Kathodenpotentiale bei Wasserstoffabscheidung an reiner tropfender Quecksilberkathode sehr ähnlich. Darum ist der erste Stromanstieg als Wasserstoffabscheidung zu betrachten, die infolge

---

[1]) P. Herasymenko, Z. Elektrochem. **34**, 129. 1928.

Tabelle 1. Kathodenpotentiale der durch Platin katalysierten Wasserstoffabscheidung. Alle Lösungen enthielten $9 \cdot 10^{-5}$ Grammäquiv. von $PtCl_4$ im Liter.

Lösung	Kathodenpotential (in Volt) bezogen auf Normalkalomelelektrode	
	Katalytische H_2-Bildung	Nichtkatalytische H_2-Bildung
0·5 norm. HCl in Wasser	– 0·962	– 1·207
0·5 „ HCl „ 0·1 norm. KCl	– 0·963	– 1·248
0·5 „ HCl „ 0·01 „ $BaCl_2$	– 0·972	– 1·250
0·5 „ HCl „ 0·1 „ $BaCl_2$	– 0·968	– 1·248
0·1 „ HCl	– 1·005	– 1·227
0·1 „ HCl in 0·1 norm. KCl	– 1·031	– 1·260
0·1 „ HCl „ 0·01 „ $BaCl_2$	– 1·017	– 1·252
0·1 „ HCl „ 0·1 „ $BaCl_2$	– 1·027	– 1·283
0·05 „ HCl	– 1·021	– 1·247
0·05 „ HCl in 0·1 norm. KCl	– 1·046	– 1·297
0·05 „ HCl „ 0·01 „ $BaCl_2$	– 1·024	– 1·310
0·05 „ HCl „ 0·1 „ $BaCl_2$	– 1·054	– 1·319

der katalytischen Wirkung von abgeschiedenem Platin bei kleineren Spannungen stattfindet.

Der Einfluss von Neutralsalzen auf die Kathodenpotentiale des ersten katalytischen Stromanstiegs ist nicht so gross wie an reiner Quecksilberoberfläche bei Abwesenheit von Platin. Zum Vergleich sind die Abscheidungspotentiale von Wasserstoff an reiner Quecksilberkathode in der Tabelle 1 angeführt[1]).

6. Der Grenzstrom der katalytischen Wasserstoffabscheidung vergrössert sich mit dem Platingehalt der Lösung, wenn die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration konstant gehalten wird (vgl. Polarogramme und Tabelle 2). Bemerkenswert ist die Abhängigkeit des Grenzstromes der katalytischen Wasserstoffabscheidung von der Säurekonzentration bei gleichbleibender Platinsalzkonzentration. Zu einer ungefähren Vorstellung über diese Abhängigkeit kann man durch Vergleich der Polarogramme 1 und 3 gelangen. Die entsprechenden Kurven der beiden Polarogramme wurden bei derselben Menge abgeschiedenen

[1]) Vollständigere Daten über die Wasserstoffabscheidungspotentiale an reiner tropfender Quecksilberkathode wurden in der Arbeit von P. Herasymenko und I. Šlendyk (Z. physikal. Ch. (A) **149**, 123. 1930) gegeben.

Platins aufgenommen; die Grenzströme des Polarogramms 3, der einer grösseren Säurekonzentration entspricht, sind bedeutend grösser als im Polarogramm 1.

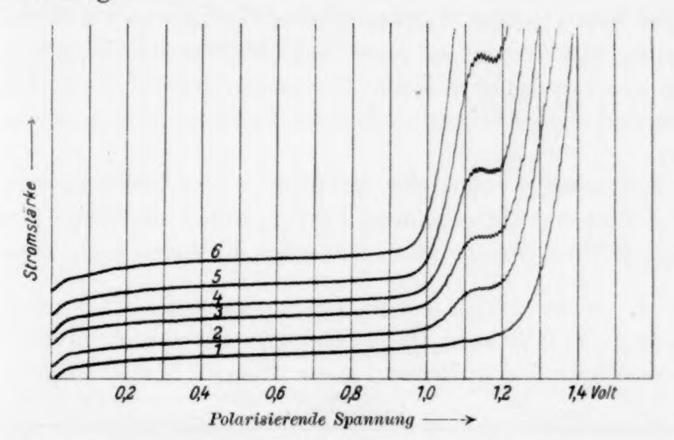


Fig. 3. Stromspannungskurven von 0·5 norm. HCl in 0·1 norm. KCl. Kurve *1* ohne Platinzusatz. Kurve *2* $+2\cdot10^{-5}$ norm. $PtCl_4$. Kurve *3* $+4\cdot10^{-5}$ norm. $PtCl_4$. Kurve *4* $+8\cdot10^{-5}$ norm. $PtCl_4$. Kurve *5* $+1{\cdot}6\cdot10^{-4}$ norm. $PtCl_4$. Kurve *6* $+3{\cdot}2\cdot10^{-4}$ norm. $PtCl_4$.

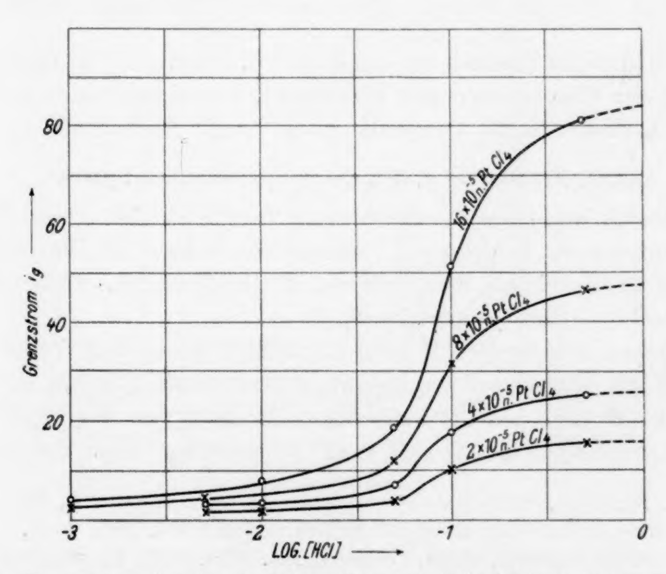


Fig. 4. Grenzströme der katalytischen Wasserstoffabscheidung bei verschiedenen Konzentrationen der Säure und des Platinchlorids (i_g—log c-Kurven).

Eine Zusammenstellung der Werte dieser Grenzströme ist im Diagramm 4 gegeben.

Wie das Diagramm Fig. 4 zeigt, vergrössert sich der Grenzstrom der katalytischen Wasserstoffabscheidung, wenn man von sehr verdünnter Säurelösung zu einer konzentrierteren übergeht, zuerst langsam, dann steigt er zwischen 0·05 norm. und 0·1 norm. Salzsäure stark an und nimmt bei noch grösseren Konzentrationen wieder langsam zu.

7. Neutralsalze rufen eine bedeutende Verkleinerung der katalytischen Wasserstoffabscheidung hervor, wobei einwertige Kationen kleineren Einfluss haben als mehrwertige Kationen (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Grenzströme der katalytischen Wasserstoffabscheidung aus 0·5 norm. *HCl* in Gegenwart von Neutralsalzen. Die Grenzströme sind in Millimeter der Ausschläge des Galvanometers angeführt.

Konzentration von $PtCl_4$	0·5 norm. *HCl* in:			
	Wasser	0·1 norm. *KCl*	0·01 norm. $BaCl_2$	0·1 norm. $BaCl_2$
$5 \cdot 10^{-6}$	15	11	14	7
$1 \cdot 10^{-5}$	25	20	23	13
$2 \cdot 10^{-5}$	45	35	45	22
$4 \cdot 10^{-5}$	81	62	—	38

Eine ähnliche Erscheinung wurde von I. Šlendyk[1]) bei der Untersuchung der Grenzströme der Wasserstoffabscheidung an tropfender Quecksilberkathode bei Abwesenheit von Platin beobachtet.

Andere Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems.

8. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass Gold, Silber und Kupfer auch in grosser Konzentration keinen Einfluss auf die Wasserstoffabscheidung an tropfender Kathode haben. Dasselbe gilt für Kobalt[2]), Nickel[3]) und Eisen[4]).

Dagegen sind andere Metalle der achten Gruppe in ihrem Einfluss auf die Wasserstoffüberspannung dem Platin ähnlich, d. h. sie wirken katalytisch auf die kathodische Bildung von Wasserstoff, so dass die Stromspannungskurve zwei Stromanstiege hat. Der Strom-

[1]) I. Šlendyk, Collection of Czechoslovak Chem. Comm. 3, 385. 1931. [2]) R. Brdička, Collection of Czechoslovak Chem. Comm. 2, 489. 1930. [3]) M. Pavlík, Collection of Czechoslovak Chem. Comm. 3, 223. 1931. [4]) Die elektrolytische Abscheidung von Eisen beginnt an tropfender Kathode bei noch negativeren Kathodenpotentialen als die nichtkatalytische Wasserstoffabscheidung.

anstieg der katalytischen Wasserstoffbildung beginnt bei Anwesenheit dieser Metalle bei ungefähr demselben Kathodenpotential, wie es bei Platin der Fall ist.

Rhodium und Palladium zeigen aber gewisse Abweichungen, die eine nähere Beschreibung erfordern.

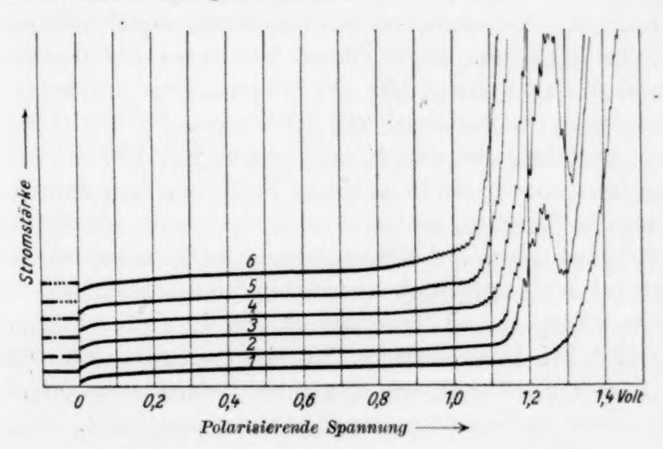


Fig. 5. Stromspannungskurven von 0·1 norm. HCl.
Kurve *1* ohne Rhodiumzusatz. Kurve *2* $+2\cdot10^{-6}$ norm. $RhCl_3$. Kurve *3* $+4\cdot10^{-6}$ norm. $RhCl_3$. Kurve *4* $+8\cdot10^{-6}$ norm. $RhCl_3$. Kurve *5* $+1{\cdot}6\cdot10^{-5}$ norm. $RhCl_3$. Kurve *6* $+3{\cdot}2\cdot10^{-5}$ norm. $RhCl_3$.

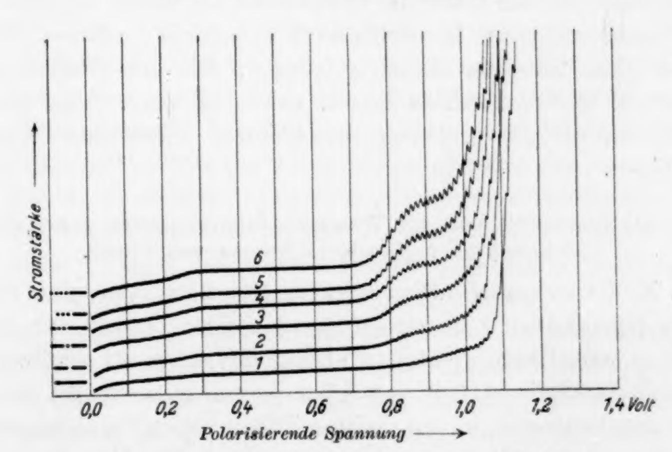


Fig. 6. Stromspannungskurven von 0·1 norm. HCl.
Kurve *1* $+3{\cdot}2\cdot10^{-5}$ norm. $RhCl_3$. Kurve *2* $+6{\cdot}5\cdot10^{-5}$ norm. $RhCl_3$. Kurve *3* $+9{\cdot}8\cdot10^{-5}$ norm. $RhCl_3$. Kurve *4* $+12{\cdot}1\cdot10^{-5}$ norm. $RhCl_3$. Kurve *5* $+15{\cdot}4\cdot10^{-5}$ norm. $RhCl_3$. Kurve *6* $+18{\cdot}7\cdot10^{-5}$ norm. $RhCl_3$.

Rhodium. Das Polarogramm Fig. 5 zeigt eine Reihe Stromspannungskurven von 0·1 norm. Salzsäure mit verschiedenen Zusätzen von Rhodiumchlorid. Kurve 1 wurde mit reiner Salzsäure erhalten; nach Zusatz einer verdünnten Lösung von $RhCl_3$ zeigt die Kurve 2 den charakteristischen Stromanstieg der katalytischen Wasserstoffabscheidung, welcher etwa 200 Millivolt früher eintritt als die nichtkatalytische Reaktion. Beim Vergleichen dieses Polarogramms mit Fig. 4 und 5 findet man, dass der Stromanstieg der katalytischen H_2-Abscheidung in Gegenwart von 10^{-6} norm. $RhCl_3$ viel grösser ist als bei einer entsprechenden Konzentration von Platinchlorid. Der Strom steigt an dieser Stelle zu einem Maximum, fällt dann mit Vergrösserung der Spannung und geht schliesslich in die nichtkatalytische H_2-Abscheidung über. Bei Vergrösserung der Rhodiumkonzentration erscheint auf der Kurve noch ein dritter Stromanstieg, und zwar bei noch kleinerer Spannung (bei etwa 0·7 bis 0·8 Volt). Dieser Stromanstieg wird bei Vergrösserung der Konzentration von Rhodiumchlorid immer deutlicher, wie folgendes Polarogramm Fig. 6 zeigt. Auch an dieser Stelle findet eine H_2-Abscheidung statt.

Palladium. Bei Anwendung von reinen Palladiumsalzen findet man auf den Stromspannungskurven keinen Stromanstieg, der der katalytischen Wasserstoffabscheidung entsprechen könnte. Es folgt daraus, dass die frisch auf die Quecksilberoberfläche abgeschiedenen Palladiumatome keine katalytische Wirksamkeit besitzen. Vermutlich ist diese Tatsache dadurch bedingt, dass das Palladium mit Wasserstoff stabile Hydride bildet, welche sich nur träge zersetzen und darum die Bildung von molekularem Wasserstoff nicht beschleunigen.

Über die Empfindlichkeit der Wasserstoffüberspannung gegen die im Elektrolyten vorhandeuen Spuren von Platin.

9. Es ist ausserordentlich schwer, eine feste oder eine ruhende flüssige (Quecksilber-) Elektrode in wässeriger Lösung vor der Abscheidung parasitisch wirkender Verunreinigungen zu schützen. Die geringe Reproduzierbarkeit von Überspannungsmessungen an festen Elektroden kann man in den meisten Fällen dieser Tatsache zuschreiben. Besonders auffallend wirken in dieser Hinsicht Spuren von Platin. Bei der Elektrolyse oder auch beim Stehen findet an ruhenden Elektroden eine allmähliche Abscheidung von Platin statt, wenn Platin in der Lösung in sehr geringer Konzentration vorhanden ist.

Das abgeschiedene Platin unterliegt auch infolge der Sinterung und Kristallisation zeitlichen Veränderungen, so dass eine solche Elektrodenoberfläche sehr verschiedene katalytische Wirkung auf die Überspannung haben kann, je nach der Menge des Platins in der Lösung, nach der Dauer der Elektrolyse und dergleichen. In unseren Versuchen mit tropfender Quecksilberkathode wurde der Zeitfaktor ausgeschlossen. Darum war es möglich, reproduzierbare Stromspannungskurven zu erhalten. Das Vorhandensein von nur 10^{-7} Grammäquiv. $PtCl_4$ pro Liter Lösung zeigte schon einen merklichen Effekt auf der Stromspannungskurve. Es ist zu erwarten, dass eine so geringe Verunreinigung der Lösung im Falle einer ruhenden Kathode eine viel grössere Wirkung haben wird, da die Platinkonzentration an der Kathodenoberfläche mit der Zeit zunehmen wird. Um bei der Arbeit mit ruhenden Elektroden den eventuellen Einfluss des abgeschiedenen Platins zu vermeiden, müsste man mit einer Lösung arbeiten, welche schätzungsweise weniger als 10^{-9} Grammäquiv. Platin im Liter enthält. Eine solche Reinheit der Lösungen zu erzielen, wäre zur Zeit praktisch kaum möglich[1]).

Bei elektrochemischen Untersuchungen können Platinelektroden und Kontakte zu einer „Vergiftung" Anlass geben. Dies wurde durch ein einfaches Experiment in sehr krasser Weise gezeigt. Eine sorgfältig bereitete luftfreie Lösung von norm. H_2SO_4 ergab eine Stromspannungskurve, welche auf praktische Abwesenheit von Platinspuren hindeutete. Die Lösung wurde dann 10 Minuten lang mit einem Platinblech gerührt, welches vorher ausgeglüht und in destilliertem Wasser einige Stunden aufbewahrt war. Nach Austreiben von Luftsauerstoff zeigte die Stromspannungskurve den charakteristischen Stromzuwachs der katalytischen Wasserstoffabscheidung. Die Grösse des Effekts deutete auf das Vorhandensein von etwa $5 \cdot 10^{-7}$ Grammäquiv. Platin hin. Beim Wiederholen dieses Versuchs mit anderen Lösungen erhielten wir ähnliche Resultate.

Diese Tatsachen erlauben uns mit Recht zu behaupten, dass alle bisherigen Untersuchungen der Wasserstoffüberspannung, wo die ungeheuer grosse katalytische Wirkung von Platinspuren unberücksichtigt gelassen wurde, einer Nachprüfung bedürfen. Es seien in diesem Zusammenhang die Arbeiten von E. Baars[2]) und von

---

[1]) In einer eingehenden Untersuchung haben wir festgestellt, dass die meisten chemisch reinen und „pro analysi" Präparate Spuren von Platin enthalten.
[2]) E. Baars, Sitzgsber. Ges. Naturwiss. Marburg **63**, 213. 1928.

F. P. Bowden[1]) erwähnt. Diese beiden Autoren haben in ihren Messanordnungen das platinierte Platin als Bezugselektrode benutzt, welche sehr nahe zu der untersuchten Kathode herangebracht wurde. Darum sind die im übrigen besonders sorgfältig durchgeführten Untersuchungen dieser Forscher mit demselben Fehler behaftet: ihre Ergebnisse beziehen sich somit nicht auf reine Kathodenmetalle, sondern auf die mit Platin verunreinigten Elektroden.

Kathodenpotentiale der katalytischen Wasserstoffabscheidung.

10. Eine merkliche Wasserstoffabscheidung beginnt an der tropfenden Kathode in Gegenwart kleiner Platinmengen bei ungefähr -1 Volt. Da dieser Wert noch einer bedeutenden Überspannung entspricht, muss man annehmen, dass die abgeschiedenen Platinatome zum grössten Teil an Quecksilber gebunden sind und nicht die volle katalytische Wirksamkeit besitzen, welche sie z. B. an platiniertem Platin haben. Die Bindung der Platinatome an Quecksilber kann man sich als eine Art Amalgambildung vorstellen.

Als eine Zwischenstufe auf dem Wege zur Bildung von molekularem Wasserstoff ist das Entstehen der Hydride als wahrscheinlich anzunehmen. Die Hydride des Platins sind leicht zersetzlich; darum ist die katalytische Wirkung der Platinatome leicht verständlich. Dagegen sind die Hydride des Palladiums beständiger, was aus den Untersuchungen über das System $Pd-H_2$ hervorgeht. Diese Stabilität des Palladiumhydrids macht das Fehlen der Katalyse der kathodischen Bildung begreiflich.

Die Stromspannungskurven der H_2-Abscheidung an der mit Rhodium verunreinigten Quecksilberkathode zeigen drei Stromanstiege. Die Erklärung dieser Tatsache ist wahrscheinlich in folgendem zu suchen:

Vermutlich besitzt das Rhodium (im Vergleich mit Platin) eine schwächere Neigung mit Quecksilber Amalgam zu bilden. Die Oberfläche der Quecksilberkathode, an der sich Rhodiumatome abscheiden, stellt in diesem Falle ein heterogenes Gebilde dar. Die meisten abgeschiedenen Rhodiumatome lösen sich in der Oberfläche, und darum ist die Wirkungssphäre dieser Atome durch Quecksilber abgeschwächt. Einige Rhodiumatome bleiben jedoch infolge der Trägheit der Amalgambildung frei auf der Kathodenoberfläche sitzen; diese freien Rhodiumatome vermögen die Bildung von molekularem Wasserstoff

[1]) F. P. Bowden, Trans. Farad. Soc. **24**, 473. 1928.

stärker zu katalysieren als die in Quecksilber eingebetteten Atome. Diesem Bilde entsprechen drei Arten der Wasserstoffabscheidung an der mit Rhodium verunreinigten tropfenden Kathode:

Der Bildung von molekularem Wasserstoff an freien Rhodiumatomen entspricht der erste Stromanstieg bei dem Kathodenpotential von $-0{\cdot}7$ Volt; die mit Quecksilber gebundenen Rhodiumatome katalysieren die H_2-Abscheidung bei etwa $-1{\cdot}0$ Volt, und schliesslich verlangt die nichtkatalytische Reaktion eine noch grössere Spannung.

Es ist beachtenswert, dass diese drei Arten der Bildung von molekularem Wasserstoff sich in drei scharf abgegrenzten Gebieten der Kathodenpotentiale abspielen. Eine nähere Untersuchung dieser Erscheinungen verspricht neue, interessante Erkenntnisse über den Mechanismus der Katalyse und der Überspannung zu bringen und darum werden die Versuche mit Rhodium weitergeführt.

11. In unserer früheren Arbeit[1]) haben wir über die Bedeutung der Adsorption der Ionen für die Wasserstoffabscheidung an reinen Quecksilberkathoden berichtet. Es wurde gefunden, dass die Überspannung bei Verkleinerung der $H^{\cdot}$-Konzentration sich vergrössert, da in verdünnten Säurelösungen die Adsorption dieser Ionen kleiner wird. Neutralsalze, welche die $H^{\cdot}$-Ionen aus dem Adsorptionsraum verdrängen, wirken auch in demselben Sinne.

Diese Beobachtungen konnten wir auf Grund der Anschauungen von J. Heyrovský[2]) über den Mechanismus der kathodischen H_2-Bildung und unter Heranziehung der Langmuirschen Theorie[3]) der Adsorption mehr als qualitativ erklären. Es wurde folgende Formel für die Abhängigkeit der H_2-Abscheidungspotentiale von der Zusammensetzung der Lösung abgeleitet:

$$\pi = 0{\cdot}057 \log \frac{\omega c^2}{1 + \omega c + \omega_s c_s} + K.$$

Hier bedeutet c die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, c_s die Konzentration des Neutralsalzes. ω und ω_s sind Konstanten, welche die Adsorbierbarkeit der $H^{\cdot}$-Ionen bzw. der zugesetzten Kationen charakterisieren. Konstante K enthält unter anderem auch einen Faktor, der die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt.

Zur Erklärung einiger Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung kann man mit Erfolg dieselben Betrachtungen heranziehen. Die

---

[1]) P. Herasymenko und I. Šlendyk, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 123. 1930. [2]) J. Heyrovský, Rec. Trav. chim. **44**, 499. 1925; **46**, 582. 1927. [3]) I. Langmuir, J. Am. chem. Soc. **40**, 1361. 1918.

Kathodenpotentiale der durch Platin katalysierten H_2-Abscheidung hängen in ähnlicher Weise von der Konzentration der Säure und des Neutralsalzes ab. In diesem Falle gilt also dieselbe Formel, nur mit veränderten Werten der Konstanten ω, ω_s und K. In Übereinstimmung mit dieser Gleichung finden wir, dass z. B. Neutralsalze (KCl, $BaCl_2$) das Kathodenpotential der katalytischen H_2-Bildung zur unedleren Seite verschieben (siehe Tabelle 1). Diese Verschiebung ist im Vergleich mit derselben Wirkung von Neutralsalzen auf die nichtkatalytische Reaktion bedeutend kleiner (vgl. Tabelle 1, letzte Spalte).

Grenzströme der katalytischen Reaktion.

12. Die Bedeutung der Ionenadsorption für die kathodische H_2-Abscheidung wird besonders aus der Diskussion der Grenzströme der katalytischen Reaktion hervorgehen. Die Ausbildung der Grenzströme dieser Reaktion kann man in folgender Weise schematisch darstellen.

An vereinzelten Stellen der Kathodenoberfläche sind Platinatome eingebettet. Auf der ganzen Oberfläche ist die Konzentration der Wasserstoffionen infolge der Adsorption grösser als in der Lösung. Wenn die Kathode ein zur H_2-Abscheidung ausreichendes Potential erreicht hat, findet die Reaktion zuerst an Platinatomen statt. Eine Vergrösserung der angelegten Spannung führt zu einer Verarmung der Lösung an $H^{\cdot}$-Ionen in der Nähe der Platinatome; von diesem Moment an wird die Geschwindigkeit der Reaktion (= Stromstärke) durch die Diffusion der $H^{\cdot}$-Ionen zu den aktiven Zentren bestimmt. Die Nachlieferung der $H^{\cdot}$-Ionen kann auf zwei Wegen fortschreiten:

a) durch Diffusion aus der Lösung,

b) durch Diffusion aus der Adsorptionsschicht.

Bei dem Grenzstrom wiegt wahrscheinlich der zweite Weg vor, weil die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen in der Adsorptionsschicht grösser ist als in der Lösung und darum sich ein grösserer Konzentrationsgradient in der Richtung zu den Platinatomen ausbilden kann.

In unserer oben erwähnten Arbeit haben wir gezeigt, dass die Menge der adsorbierten $H^{\cdot}$-Ionen an einer reinen Quecksilberkathode bei Vergrösserung der Säurekonzentration besonders stark zwischen 0·01 und 0·1 norm. HCl zunimmt. Nach der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme

$$n = \frac{z\omega c}{1 + \omega c}$$

soll die Abhängigkeit der adsorbierten Menge n von der Konzentration c durch eine S-Kurve darstellbar sein. Ein Blick auf das Diagramm Fig. 4, welches die Abhängigkeit des Grenzstromes der katalytischen Reaktion von der Konzentration der Säure wiedergibt, wird uns sofort überzeugen, dass diese Kurve der Form der LANGMUIRschen Isotherme gut entspricht[1]). Da die Grenzströme der katalytischen Reaktion überwiegend durch die Nachlieferung der $H^{\cdot}$-Ionen aus der Adsorptionsschicht bestimmt sind, zeigt das Diagramm Fig. 6, dass

1. die adsorbierte Menge der $H^{\cdot}$-Ionen in verdünnten Lösungen mit Vergrösserung der Konzentration der Salzsäure zuerst schwach zunimmt,

2. die Adsorption aus 0·01 bis 0·1 norm. HCl-Lösungen — in guter Übereinstimmung mit unseren früheren Resultaten — stark anwächst und

3. das Steigen der $i_g - C'$-Kurve bei grösseren Konzentrationen, als 0·1 norm. HCl, verlangsamt ist.

In dem letzten Gebiet der Konzentration ist auf der Kathodenoberfläche eine praktisch vollständige monomolekulare Schicht der adsorbierten $H^{\cdot}$-Ionen ausgebildet.

Die Übereinstimmung der Form der $i_g - C$-Kurve mit dem Verlauf der Adsorptionsisotherme bestätigt die oben ausgesprochene Vermutung, dass die Grösse der Grenzströme der katalytischen Wasserstoffabscheidung durch die Diffusion in der Adsorptionsschicht gegeben ist. Diese Erscheinung stellt also ein anschauliches Beispiel von Reaktionen in zweidimensionalem Gebiet dar.

Bei Konzentrationen grösser als 1 norm. HCl darf man schon die Nachlieferung aus der Lösung nicht vernachlässigen, da in diesem Fall die Menge der $H^{\cdot}$-Ionen, welche aus der Lösung zu aktiven Zentren herandiffundieren können, von derselben Grössenordnung ist wie die Menge, welche aus der Adsorptionsschicht zuwandert. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass bei grösseren Konzentrationen der $H^{\cdot}$-Ionen eine mehrmolekulare Schicht sich ausbildet, und darum die LANGMUIRsche Adsorptionsisotherme nicht streng gültig wird. Tatsächlich wurde gefunden, dass bei Konzentrationen grösser als 1 norm.

[1]) Das Diagramm Fig. 4 ist aus räumlichen Gründen in halblogarithmischen Koordinaten gezeichnet. Es ist leicht zu sehen, dass die nichtlogarithmische Darstellung unseren Schlüssen nicht widerspricht.

HCl die Empfindlichkeit des Nachweises von Platinspuren bedeutend anwächst, so dass man das Vorhandensein von 10^{-8} Grammäquiv. $PtCl_4$ in solchen Lösungen gut nachweisen konnte, während in verdünnten Säurelösungen (bis zu 0·5 norm. HCl) nur etwa $5 \cdot 10^{-7}$ norm. $PtCl_4$ einen merklichen Effekt hervorruft.

Über die Abhängigkeit der Stromstärke von den Kathodenpotentialen.

13. Nach J. Tafel[1]) wächst das Kathodenpotential bei der Wasserstoffabscheidung proportional dem Logarithmus der Stromstärke

$$\pi = a - b \cdot \log i,$$

wo a und b Konstanten sind. Die Untersuchungen von Bowden und Rideal[2]), sowie von Baars, haben gezeigt, dass die Konstante b für die meisten indifferenten Metalle ungefähr den gleichen Wert, $b = 0·12$, hat. Nach unserer Feststellung (vgl. Abschn. 9) waren die Kathodenoberflächen, mit denen Bowden sowie auch Baars gearbeitet haben, mit Platin verunreinigt. Darum ist es unsicher, ob der von diesen Autoren gefundene Wert der Konstante b wirklich von der Natur des Kathodenmetalls unabhängig ist.

Bei unseren Versuchen mit wirklich reinen Quecksilberoberflächen (tropfende Kathode) haben wir gefunden, dass die Konstante b den Wert 0·087 hat; für die H_2-Abscheidung an einer mit Platin verunreinigten tropfenden Kathode ist dieser Wert gleich 0·058. Der letzte Wert stimmt mit den Ergebnissen von Baars sowie von Bowden nicht überein, obwohl es sich in beiden Fällen um mit Platin verunreinigte Kathoden handelt. Es soll nicht unbeachtet bleiben, dass bei unseren Versuchen mit tropfender Kathode die Elektrodenoberfläche nur frisch abgeschiedene Platinatome enthielt, bei den Versuchen von Bowden sowie von Baars jedoch nicht.

Alle Platinatome, welche an einer tropfenden Kathode sich abscheiden, haben ungefähr dieselbe katalytische Wirksamkeit. Dagegen sind die an einer ruhenden Quecksilberelektrode abgeschiedenen Platinatome nicht alle in ihrer Wirkung gleichwertig. Wenn die Wasserstoffabscheidung an einzelnen, mehr aktiven Zentren ihren Grenzwert (Grenzstrom) erreicht hat, kann diese Reaktion bei Vergrösserung der polarisierenden Spannung an anderen, weniger aktiven Zentren fortschreiten.

---

[1]) J. Tafel, Z. physikal. Ch. **34**, 187. 1900. [2]) F. P. Bowden und E. Rideal, Pr. Roy. Soc. (A) **120**, 59. 1928.

Ein Beispiel einer solchen mehrstufigen Reaktion stellt die Wasserstoffabscheidung an einer mit Rhodium verunreinigten tropfenden Kathode dar (vgl. Polarogramme, Fig. 5 und 6). Der erste und zweite Stromanstieg entspricht der Abscheidung von molekularem Wasserstoff an verschieden aktiven Rhodiumatomen; der dritte Stromanstieg ist durch die Wasserstoffabscheidung an der rein gebliebenen Quecksilberoberfläche bedingt. In diesem Falle sind drei Arten der aktiven Zentren vorhanden, welche sehr verschiedene Aktivität besitzen, so dass für jede Stufe der Grenzstrom beobachtet werden konnte. Wenn aber eine grosse Zahl der aktiven Zentren an der Oberfläche vorhanden

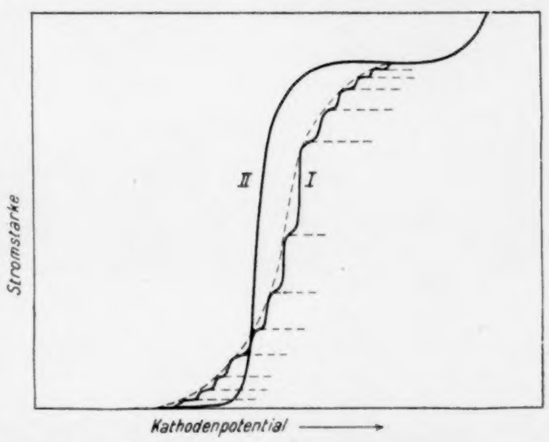


Fig. 7. Schematische Darstellung der Stromspannungskurven bei katalytischer H_2-Abscheidung. I. Abscheidung molekularen Wasserstoffs an mehreren Zentren verschiedener katalytischer Aktivität. II. Abscheidung an Zentren gleicher Aktivität.

ist, wird die Stromspannungskurve einen mehr kontinuierlichen Verlauf zeigen. (Diese Verhältnisse sind in Diagramm 7 schematisch veranschaulicht.) Die Neigung dieser Kurve wird eine andere sein als in dem Falle, wenn — anstatt mehrerer aktiver Zentren von verschiedener Aktivität — dieselbe Anzahl Zentren von gleicher Aktivität vorhanden wäre.

Es kann vielleicht der Einwand gemacht werden, dass diese Auffassung die beobachtete exponentielle Gestalt der Strompotentialkurve nicht zur Folge hat. Es ist aber wohl möglich, dass bei einer grossen Zahl der aktiven Zentren ihre katalytische Aktivität im Sinne des Maxwellschen Gesetzes verteilt wird, was — wie leicht zu ersehen — den exponentiellen Verlauf der Stromspannungskurve verursachen könnte.

Zusammenfassung.

Die Messungen der Stromspannungskurven bei gleichzeitiger Abscheidung von Wasserstoff und Platin zeigen, dass diese Kurven zwei Stromanstiege haben. Der erste Stromanstieg entspricht der durch Platinatome katalysierten Abscheidung molekularen Wasserstoffs. Der zweite Stromanstieg entspricht der Abscheidung an der rein gebliebenen Quecksilberoberfläche. Andere Metalle der Platingruppe sind in ihrer Wirkung dem Platin ähnlich. Abweichungen zeigen nur Rhodium und Palladium. Die merkliche katalytische Wasserstoffabscheidung wird durch sehr geringe Spuren von Platin hervorgerufen (10^{-8} Grammatom/Liter). Die Abhängigkeit des Kathodenpotentials sowie der Grenzströme der katalytischen Wasserstoffabscheidung von der Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen lässt sich auf Grund der Adsorptionsisotherme erklären.

Herrn Professor Dr. J. Heyrovský sprechen die Verfasser ihren besten Dank für die Diskussion dieser Arbeit aus.

Prag, Physikalisch-chemisches Institut der Karls-Universität.
